

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 52 356 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
B 41 M 5/00

⑦1 Aktenzeichen: 199 52 356.8
⑦2 Anmeldetag: 26. 10. 1999
⑦3 Offenlegungstag: 4. 5. 2000

DE 199 52 356 A 1

③0 Unionspriorität:

10-303773 26. 10. 1998 JP
11-248763 02. 09. 1999 JP

⑦1 Anmelder:

Mitsubishi Paper Mills Limited, Tokio/Tokyo, JP

⑦4 Vertreter:

TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR
Patentanwälte, 81679 München

⑦2 Erfinder:

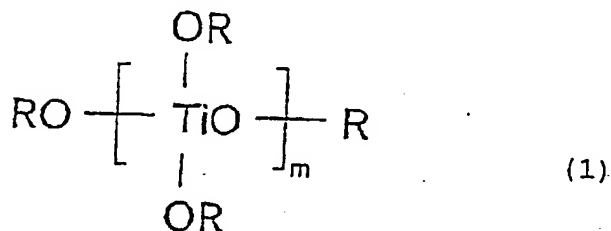
Sekiguchi, Hideki, Tokio/Tokyo, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Tintenstrahlaufzeichnungsblatt/Bogen und Verfahren zu seiner Herstellung

⑤7 Tintenstrahlaufzeichnungsblatt/bogen, das (der) einen Träger und mindestens eine Tinte aufnehmende Schicht, die feine anorganische Teilchen und ein Bindemittelharz enthält, auf mindestens einer Seite des Trägers aufweist, wobei mindestens eine Tinte aufnehmende Schicht mindestens ein Tetraalkoxytitan der folgenden Formel (1) enthält:



worin R für eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Aralkylgruppe, und m für eine natürliche Zahl stehen.

DE 199 52 356 A 1

Beschreibung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Tintenstrahlaufzeichnungsblatt bzw. -bogen. Sie bezieht sich insbesondere auf ein qualitativ hochwertiges Tintenstrahlaufzeichnungsblatt/-bogen mit einer ausgezeichneten Wasserbeständigkeit und Kratzfestigkeit, das (der) frei von einer Tropfen- bzw. Sickenbildung ist und gute Transporteigenschaften aufweist und frei von einem Essigsäuregeruch ist. Sie bezieht sich ferner auf ein Tintenstrahlaufzeichnungsblatt/-bogen, das (der) auch eine ausgezeichnete Beständigkeit gegen Blockbildung bei gleichzeitiger Unterdrückung des Bildverlaufens unter hohen Temperatur- und Feuchtigkeits-Bedingungen aufweist.

Stand der Technik

Das Tintenstrahlaufzeichnungssystem ist ein System, bei dem feine Tintentröpfchen unter Anwendung verschiedener Arbeitsprinzipien auf ein Tintenstrahlaufzeichnungsblatt/-bogen, z. B. ein Blatt Papier, gespritzt werden unter Erzeugung einer Aufzeichnung von Bildern oder Buchstaben, beispielsweise durch Anwendung eines Umlenkungs-, Hohlraum-, Thermospritz-, Blasen-spritz-, thermischen Tintenspritz-, Spaltspritz- oder Funkenspritz-Systems. Aufgrund seiner Vorteile, beispielsweise der hohen Arbeitsgeschwindigkeit, des geringen Geräusches, der Leichtigkeit der Herstellung von Mehrfarben-Bildern, der Anwendbarkeit auf eine große Vielfalt der Aufzeichnung von Mustern und des Entfallens einer unnötigen Entwicklung oder Fixierung, hat es in verschiedenen Aufzeichnungs-Vorrichtungen für Bilder einschließlich der chinesischen Schriftzeichen und für Farbbilder einen breiten Anwendungsbereich gefunden.

Außerdem können Bilder, die unter Verwendung eines Tintenstrahlaufzeichnungssystems erzeugt worden sind, in dem Mehrfarben-Tinten verwendet werden, die jeweils ein gelb, purpurrot, blaugrün oder schwarz färbendes Material in einem Lösungsmittel wie Wasser oder einem hydrophilen Lösungsmittel enthalten, eine Aufzeichnung ergeben, die vergleichbar ist mit Mehrfarben-Druckbildern, die unter Verwendung eines Druckplatten-Systems hergestellt worden sind. Außerdem ist dann, wenn nur eine geringe Anzahl von Kopien erforderlich ist, das Tintenstrahlaufzeichnungssystem billig im Vergleich zur Entwicklung der Silbersalzphotographie, und es wird in großem Umfang auch auf dem Gebiet der Vollfarbbild-Aufzeichnung angewendet.

Als Folge der technischen Entwicklung in den letzten Jahren wird das Tintenstrahlaufzeichnungssystem bereits für verschiedene Zwecke angewendet. Wenn seine Anwendung auf die Ausgabe einer Hartkopie beschränkt ist, kann es grob klassifiziert werden in (1) ein solches für generelle Zwecke (für den Hausgebrauch und für das Hobby), (2) ein solches für die Verwendung im Büro (Büro-Automatisierung) und (3) ein solches für die gewerbliche Verwendung (EA- und Fabrik-Automation). Insbesondere bei der gewerblichen Verwendung ist eine qualitativ hochwertige Hartkopie mit mindestens 400 dpi (16 Bildpunkten/mm) erforderlich und das Tintenstrahlaufzeichnungssystem wird in steigendem Umfang angewendet.

Eine qualitativ hochwertige Hartkopie, die unter Anwendung des Tintenstrahlaufzeichnungssystems erhältlich ist, ist auch geeignet als Ersatz für die Silbersalzphotographie. Wie beispielsweise in JP-A-1-95091, JP-A-2-276670, JP-A-3-285814, JP-A-3-285815, JP-A-4-37576, JP-A-5-32037, US-Patent 4 879 166 und US-Patent 5 104 730 beschrieben, wurden bereits viele Erfindungen gemacht in Bezug auf ein Tintenstrahlaufzeichnungsblatt/-bogen mit einer die Tinte aufnehmenden Schicht, die Aluminiumoxidhydrat und ein Bindemittelharz enthält. Ein solches Tintenstrahlaufzeichnungsblatt/-bogen, in dem Aluminiumoxidhydrat verwendet wird, bietet Vorteile insofern, als, da dieses Aluminiumoxidhydrat aus nadelförmigen, plättchenförmigen oder strangförmigen feinen Teilchen einer Größe von einigen 10 bis einigen 100 nm besteht, es einen hohen Glanz und eine hohe Transparenz aufweist und eine positive Ladung trägt und ein Färbemittel in der Tinte gut fixierbar ist, wodurch eine ausgezeichnete optische Dichte erhalten werden kann.

Bei einer solchen Tinte aufnehmenden Schicht, in der Aluminiumoxidhydrat verwendet wird, treten jedoch die folgenden Probleme auf und durch Überwindung dieser Probleme wäre es möglich, zum erstenmal ein Tintenstrahlaufzeichnungsblatt/-bogen zur Verfügung zu stellen, in dem die Vorteile von Aluminiumoxidhydrat in ausreichender Weise ausgenutzt werden:

1) die Wasserbeständigkeit und Kratzfestigkeit können erwähnt werden als Probleme in Bezug auf eine Tinte aufnehmende Schicht, in der Aluminiumoxidhydrat verwendet wird. Bezüglich der Wasserbeständigkeit besteht das Problem, daß dann, wenn Wassertropfen an der Oberfläche der Tinte aufnehmenden Schicht haften oder wenn das Tintenstrahlaufzeichnungsblatt/-bogen in Wasser eingetaucht wird, das Bindemittelharz in der Tinte aufnehmenden Schicht aufquillt oder daß in einigen Fällen das Bindemittelharz aufgelöst wird, wodurch die Tinte aufnehmende Schicht zerstört wird. Andererseits besteht bezüglich der Kratzfestigkeit das Problem, daß eine Markierung einer Zuführungswalze eines Tintenstrahlaufzeichnungsdruckers auf die Oberfläche der Tinte aufnehmenden Schicht aufgedruckt wird oder Kratzermarkierungen in der Oberfläche der Tinte aufnehmenden Schicht während der Handhabung durch einen Verbraucher erzeugt werden oder in einigen Fällen ein Teil der Schicht abgelöst wird.

Um diese Probleme zu lösen, wird beispielsweise in JP-A-7-76161 eine Aluminiumoxidsol-Beschichtungsflüssigkeit vorgeschlagen, die Aluminiumoxidhydrat, Polyvinylalkohol und Borsäure oder ein Borat enthält. Es wurde bisher jedoch keine ausreichende Filmfestigkeit durch bloßes Vernetzen von Polyvinylalkohol mittels Borsäure oder eines Borats erzielt und der resultierende Film hatte die Neigung, aufzuguellen oder war gegen Kratzer empfindlich und somit war auch die Kratzfestigkeit unzureichend.

In JP-A-7-76162 ist außerdem ein Aufzeichnungsblatt mit einer Silicagel-Schicht mit einer Dicke von 0,1 bis 30 µm auf einer porösen Pseudoboehmit-Schicht beschrieben zum Zwecke der Verbesserung der Abriebsbeständigkeit der Aufzeichnungsschicht. Die Markierung einer Zuführungswalze eines Tintenstrahlaufzeichnungsdruckers kann dadurch zwar verringert werden, es können jedoch noch Kratzmarkierungen während der Handhabung erzeugt werden und es besteht daher ein Bedarf für eine Verbesserung. Im übrigen wurde die Wasserbeständigkeit überhaupt nicht

verbessert und das Aufquellen oder Auflösen der Tinte aufnehmenden Schicht durch Abscheidung von Wasser kann nicht vermieden werden.

Zusätzlich zu diesen Verfahren wurden bereits verschiedene Erfindungen gemacht, beispielsweise ein Verfahren, bei dem ein mit Silanol modifizierter Polyvinylalkohol verwendet wird, und ein Verfahren, bei dem als Härter für ein wasserlösliches Bindemittelharz beispielsweise eine wasserlösliche Polyisocyanat-Verbindung, eine wasserlösliche Aziridin-Verbindung, ein wasserlösliches Melaminharz, ein wasserlösliches Harnstoffharz oder ein wäßriges Oxazolinharz verwendet wird (JP-A-9-76628) oder eine Epoxy- oder Aminomodifizierte Verbindung eingearbeitet wird. Es konnten jedoch keine ausreichenden Effekte in bezug auf eine Verbesserung erzielt werden.

2) Zusammen mit den jüngsten Fortschritten in bezug auf die Erzielung eines qualitativ hochwertigen Bildes bei der Tintenstrahlaufzeichnung nimmt die auf ein Tintenstrahlaufzeichnungsblatt aufgespritzte Tintenmenge zu. Insbesondere dann, wenn eine Tinte mit einer sogenannten reduzierten Farbstoffkonzentration, beispielsweise für helles Blaugrün oder helles Purpurrot, verwendet wird, um die Körnigkeit eines Vollfarbendes zu verringern, ist für ein Tintenstrahlaufzeichnungsblatt ein höheres Tinten-Absorptionsvermögen erforderlich. Wenn ein ausreichendes Tinten-Absorptionsvermögen nicht gewährleistet werden kann, besteht die Gefahr, daß die Tinte die Oberfläche der Tinte aufnehmenden Schicht überflutet und auch ins Innere der Tinte aufnehmenden Schicht eintritt, so daß lokal Tintentropfen entstehen und ungleichmäßig werden, wodurch eine Tropfen- bzw. Sickenbildung auftreten kann. Bisher wurden verschiedene Erfindungen gemacht, um die Tropfen- bzw. Sickenbildung in der Tinte aufnehmenden Schicht zu vermeiden, in der Aluminiumoxidhydrat verwendet wird. So wird beispielsweise in JP-A-4-263983 vorgeschlagen, ein Tensid, z. B. Dodecylbenzolsulfonsäure, Natriumlaurylsulfat, Kaliumoleat, Natriumstearat, Natriumalkylbenzolsulfonat oder Natriumpolyoxyethylen-nonylphenylethersulfonat, auf eine Pseudoboehmit-Oberfläche aufzubringen. Außerdem ist in JP-A-9-76628 eine Tinte aufnehmende Schicht beschrieben, die durch Beschichten mit einer Dispersion, die Aluminiumoxidhydrat, das mit einer Kuppler-Verbindung oberflächenbehandelt worden ist, und ein Bindemittelharz oder eine Polymer-Verbindung enthält, und anschließendes Trocknen oder durch Polymerisieren der obengenannten polymerisierbaren Verbindung hergestellt worden ist. Außerdem wird in JP-A-7-232474 vorgeschlagen, Aluminiumoxidhydrat zu verwenden, das 0,01 bis 1,00 Gew.-% Titandioxid enthält. Mit keinem dieser Verfahren war es jedoch möglich, die Tropfen- bzw. Sickenbildung in ausreichendem Maße zu vermeiden.

Zur Verbesserung nicht nur der Kratzfestigkeit der Tinte aufnehmenden Schicht, sondern auch ihrer Transport-Eigenschaften wurde ferner vorgeschlagen, eine Decküberzugsschicht aufzubringen, die feine Teilchen aus beispielsweise Silicagel enthält, wie beispielsweise in JP-A-8-2087 oder JP-A-8-3497 beschrieben. In jedem Fall können zwar die Transport-Eigenschaften durch Erzeugung einer Decküberzugsschicht verbessert werden, die Tropfen- bzw. Sickenbildung wird jedoch schlechter, so daß es nicht möglich ist, beiden erwünschten Eigenschaften gerecht zu werden. Durch Bildung einer Decküberzugsschicht neigt nämlich die Tinte dazu, in transversaler Richtung in die Decküberzugsschicht zu diffundieren, wodurch die Tropfen- bzw. Sickenbildung beschleunigt wird.

In JP-A-9-76628 ist eine Erfindung beschrieben, die umfaßt das Polymerisieren oder Aufbringen in Form einer Schicht und Trocknen auf einem Träger einer Dispersion, die Aluminiumoxidhydrat, das mit einer Kuppler-Verbindung oberflächenbehandelt worden ist, und ein Bindemittel oder eine polymerisierbare Verbindung enthält, zur Erzielung eines Tintenstrahlaufzeichnungsmediums mit einem ausgezeichneten Tinten-Absorptionsvermögen, wodurch die Tropfen- oder Sickenbildung unterdrückt wird, die Bilddichte hoch ist, die Farbe klar ist und die Auflösung hoch ist. Dort werden als Kuppler-Verbindung verschiedene Kuppler-Verbindungen vom Silan-Typ, Titanat-Typ, Aluminium-Typ oder Zirkonium-Typ genannt. Nach diesem Stand der Technik wird das Ziel erreicht durch Verwendung von Aluminiumoxidhydrat, dessen Oberfläche vorher mit verschiedenen Kuppler-Verbindungen behandelt worden ist.

Hingegen können erfindungsgemäß die Wasserbeständigkeit, die Kratzfestigkeit, die Unterdrückung der Tropfen- bzw. Sickenbildung und die Transport-Eigenschaften eines Tintenstrahlaufzeichnungsblattes nur dann verbessert werden, wenn ein bestimmtes spezifisches Tetraalkoxytitan verwendet wird. Das erfindungsgemäß verwendete Tetraalkoxytitan wird üblicherweise nicht zu den sogenannten Kuppler-Verbindungen gerechnet. Es gehört beispielsweise nicht zu der Titan-Kuppler-Verbindung, wie auf Seite 97 oder auf Seite 469 des von Kagaku Gijutsu Sogo Kenkyusho publizierten Artikels "Optimum Application Technique for Coupling agents", (Publikationsstag: 25. Februar 1988), eindeutig beschrieben.

3) Es ist bekannt, eine Säure, wie Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure oder Essigsäure, als Peptisierungsmittel zur Herstellung von Aluminiumoxidhydrat zu verwenden (vgl. z. B. US-A-2 656 321, Bulent E. Yolds in "Am. Ceramic Soc. Bull.", 54, 289 (1975), JP-A-57-88074, JP-A-62-56321 und JP-A-7-291621). Unter den verschiedenen Säuren wird üblicherweise Essigsäure verwendet, da sie leicht zu handhaben ist und wenig Probleme mit sich bringt in bezug auf die Installation für die Produktion und in bezug auf die Methoden zur Kontrolle des Gehaltes, der Reihenfolge der Zugabe, der Zeit und der Temperatur der Essigsäure, die wichtig geworden sind, weil sie die Eigenschaften des fertigen Aluminiumoxidhydrats wesentlich beeinflussen. Außerdem ist beispielsweise in JP-A-4-67985 die nachträgliche Zugabe von Essigsäure zu einer Beschichtungsflüssigkeit beschrieben, die Aluminiumoxidsol und ein wasserlösliches Polymer-Bindemittel umfaßt, zur Stabilisierung der Viskosität mit dem Ablauf der Zeit der Beschichtungsflüssigkeit, die Aluminiumoxidhydrat enthält. In den meisten Fällen wird somit mehr oder minder Essigsäure einer Beschichtungsflüssigkeit für eine Tinte aufnehmende Schicht, in der Aluminiumoxidhydrat verwendet wird, einverleibt und Essigsäure ist zu einem unverzichtbaren Reagens geworden.

Bei einem Tintenstrahlaufzeichnungsblatt, in dem Aluminiumoxidhydrat oder eine Essigsäure enthaltende Beschichtungsflüssigkeit verwendet wird, bleibt jedoch ein Essigsäuregeruch in der aufgetragenen, Tinte aufnehmenden Schicht bestehen und verleiht ihr einen für den Benutzer unangenehmen Geruch. Selbstverständlich kann der Essigsäuregeruch durch Verstärkung der Trocknung während der Herstellung der Tinte aufnehmenden Schicht verringert werden, es war bisher jedoch schwierig, den Geruch vollständig zu entfernen. Tintenstrahlaufzeichnungsblätter werden in verschiedenen Formen auf den Markt gebracht. In der Regel sind sie im Handel erhältlich in einer

solchen Form, daß einige zehn Blätter der Größe DIN A4 in einem Polyvinylchlorid-Beutel eingeschlossen sind, der mit einem Reißverschluß versehen ist. In einer solchen Lieferform ist der Essigsäuregeruch streng, wenn der Beutel geöffnet wird.

4) Außerdem trat bei diesen Tintenstrahlaufzeichnungsblättern bisher das Problem auf, daß dann, wenn sie unter hohen Temperatur- und Feuchtigkeits-Bedingungen gelagert werden, die aufgezeichneten Bilder mit dem Ablauf der Zeit verlaufen (Bildverlauf-Beständigkeit). Um dieses Problem zu lösen, wurden einige Erfindungen gemacht, z. B. ein Aufzeichnungsblatt, bei dem auf einem Substrat eine Aluminiumoxidhydrat-Schicht aufgebracht wurde, der eine Carbonsäure mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-% dem Aluminiumoxidhydrat zugesetzt wurde (JP-A-7-276783), ein Aufzeichnungsblatt, bei dem auf ein Substrat eine Aluminiumoxidhydratschicht aufgebracht wurde, wobei Sulfonsäure der Aluminiumoxidhydratschicht zugesetzt wurde (JP-A-8-108614), ein Aufzeichnungsblatt, bei dem eine Aluminiumoxidhydrat enthaltende poröse Schicht auf ein Substrat aufgebracht wurde, wobei die poröse Schicht einen neutralen aromatischen Kohlenwasserstoff oder ein Derivat davon mit einer Löslichkeit von weniger als 0,3 in Wasser von 25°C und einem Schmelzpunkt von mindestens 100°C und einem Molekulargewicht von höchstens 1000 enthält (JP-A-8-290651), und ein Aufzeichnungsmedium, bei dem auf ein Substrat eine poröse, Tinte aufnehmende Schicht, die Aluminiumoxidhydrat enthält, aufgebracht wird, wobei die poröse Schicht eine Aminosäure enthält (JP-A-8-295075). Es konnte jedoch keine ausreichende Beständigkeit gegen Verlaufen des Bildes erzielt werden.

5) Außerdem tritt bei Tintenstrahlaufzeichnungsblättern, die eine Tinte aufnehmende Schicht aufweisen, in der feine anorganische Teilchen aus beispielsweise Aluminiumoxidhydrat oder kolloidalem Siliciumdioxid verwendet werden, dann, wenn die Aufzeichnungsblätter übereinanderliegend unter hohen Temperatur und hohen Feuchtigkeits-Bedingungen gelagert werden, eine Blockbildung auf, so daß das Problem entsteht, daß ein Teil eines Bildes abfällt oder eine Tinte aufnehmende Schicht durch Druck gebunden wird an oder übertragen wird auf das darüberliegende Aufzeichnungsblatt.

Um dieses Blockbildungsproblem zu vermeiden, wurden bereits einige Vorschläge gemacht, beispielsweise ein Aufzeichnungsblatt mit einer Tinte aufnehmenden Schicht, hergestellt aus einer porösen Boehmit-Schicht, die Harzteilchen mit einer kugelförmigen oder nicht-spezifischen Form enthält, auf einem Substrat, wobei die Harzteilchen 0,1 bis 50 µm aus der Oberfläche herausragen (JP-A-8-282088), ein Aufzeichnungsblatt für einen Tintenstrahldrucker, das umfaßt eine poröse Pseudoboehmit-Schicht mit einer Dicke von 1 bis 100 µm auf einem Substrat und einer Silicagelschicht erzeugt durch Dispergieren und Abscheiden von Siliciumdioxid-Teilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 0,1 bis 30 µm zusammen mit einem Silicasol und einem Bindemittel (JP-A-8-2093), und ein Tintenstrahlaufzeichnungsblatt, das umfaßt eine poröse Aluminiumoxidhydratschicht mit einer Dicke von 1 bis 100 µm auf einem Substrat und eine Silicagelschicht mit einer Dicke von 0,1 bis 30 µm und Oberflächen-Unregelmäßigkeiten mit einer Höhendifferenz von mindestens 0,1 µm, die darauf aufgebracht worden ist (JP-A-8-2087).

Diese Erfindungen wurden angesehen als eine der Maßnahmen zur Unterdrückung der Blockbildung, da die Kontaktfläche klein ist, wenn die Aufzeichnungsblätter übereinandergelegt werden. Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben die Beständigkeit gegen Blockbildung bei hohen Temperatur- und hohen Feuchtigkeits-Bedingungen in bezug auf die in den obengenannten Erfindungen beschriebenen Tintenstrahlaufzeichnungsblätter untersucht, wobei gefunden wurde, daß zur Erzielung einer ausreichenden Beständigkeit gegen Blockbildung eine große Menge an Harzteilchen oder Siliciumdioxid-Teilchen erforderlich ist, die das Bildverlaufen verschlechtern und es somit schwierig ist, beiden Anforderungen in bezug auf Beständigkeit gegen Blockbildung und die Beständigkeit gegen Bildverlaufen zu genügen.

Zusammenfassung der Erfindung

Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Tintenstrahlaufzeichnungsblatt/bogen bereitzustellen, das (der) eine ausgezeichnete Wasserbeständigkeit und Kratzfestigkeit der Tinte aufnehmenden Schicht aufweist und frei von einer Tropfen- bzw. Sickenbildung ist und gute Transport-Eigenschaften hat und eine hohe Qualität besitzt und frei von Essigsäuregeruch ist.

Ein weiteres Ziel der Erfindung besteht darin, ein Tintenstrahlaufzeichnungsblatt/bogen bereitzustellen, das (der) auch eine ausgezeichnete Beständigkeit gegen Blockbildung und eine ausgezeichnete Unterdrückung des Bildverlaufs bei hohen Temperatur- und Feuchtigkeits-Bedingungen (Beständigkeit gegen Bildverlaufen) aufweist, während es gleichzeitig diesen Eigenschaften genügt.

Als Ergebnis umfangreicher Untersuchungen über die obengenannten Probleme in bezug auf Tintenstrahlaufzeichnungsblätter/bögen, haben die Erfinder der vorliegenden Anmeldung gefunden, daß es möglich ist, die Wasserbeständigkeit und Kratzfestigkeit der Tinte aufnehmenden Schicht zu verbessern und die Tropfen- bzw. Sickenbildung zu unterdrücken durch Einarbeitung eines bestimmten spezifischen Tetraalkoxytitan in eine Tinte aufnehmende Schicht, die feine anorganische Teilchen und ein Bindemittelharz enthält.

Es wurde gefunden, daß diese Effekte noch ausgeprägter sind, wenn Aluminiumoxidhydrat oder kolloidales Siliciumdioxid als feine anorganische Teilchen verwendet werden. Wenn diese feinen anorganischen Teilchen zur Bildung einer Tinte aufnehmenden Schicht verwendet werden, war es bisher schwierig, daß die Tinte aufnehmende Schicht den Anforderungen in bezug auf Wasserbeständigkeit und Kratzfestigkeit genügt und insbesondere die Tropfen- bzw. Sickenbildung unterdrückt, während es leicht war, ein Tintenstrahlaufzeichnungsblatt/bogen mit einem ausgezeichneten Farbwiedergabevermögen oder einer ausgezeichneten optischen Dichte zu erhalten. Das Tinten-Absorptionsvermögen einer Tinte aufnehmenden Schicht, die Aluminiumoxidhydrat oder kolloidales Siliciumdioxid und ein Bindemittelharz enthält, ist schlechter als das Tinten-Absorptionsvermögen einer Tinte aufnehmenden Schicht, in der synthetisches amorphes Siliciumdioxid verwendet wird, wie beispielsweise in JP-A-55-51583, JP-A-57-157786 oder JP-A-61-141584 beschrie-

ben, so daß üblicherweise eine Tropfen- bzw. Sickenbildung auftrat. Wenn jedoch ein spezifisches Tetraalkoxytitan erfindungsgemäß einverleibt wird, ist es möglich, die Tropfen- bzw. Sickenbildung mindestens bis zu einem solchen Grade zu unterdrücken, der gleich demjenigen der Tinte aufnehmenden Schicht ist, in der synthetisiertes amorphes Siliciumdioxid verwendet wird, sogar im Falle einer Tinte aufnehmenden Schicht, in der Aluminiumoxidhydrat oder kolloidales Siliciumdioxid verwendet wird.

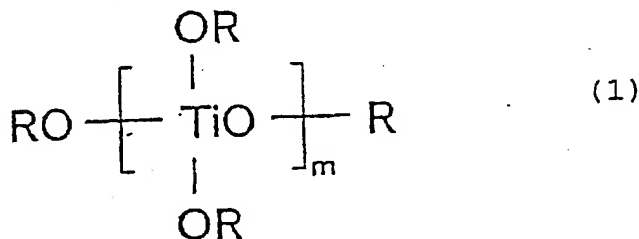
Außerdem reagiert das Tetraalkoxytitan leicht mit Essigsäure unter Bildung von Titanamylat, wodurch es möglich ist, den lüssigsäuregeruch, der bisher ein Problem war, das für eine Tinte aufnehmende Schicht, in der Aluminiumoxidhydrat verwendet wird, spezifisch war, zu entfernen.

Außerdem ist es möglich, gute Transport-Eigenschaften zu erhalten, wenn das spezifische Tetraalkoxytitan der äußersten, Tinte aufnehmenden Schicht eines Tintenstrahlaufzeichnungsblattes/bogens einverleibt wird, wobei die äußerste, Tinte aufnehmende Schicht aus einer Schicht unter Verwendung von kolloidalem Siliciumdioxid hergestellt ist.

Außerdem ist es durch Einarbeitung des spezifischen Tetraalkoxytitans und eines Siliconöls in die Tinte aufnehmende Schicht möglich, die Beständigkeit gegen Bildverlaufen und die Beständigkeit gegen Blockbildung zu verbessern. Als Siliconöl bevorzugt ist ein modifiziertes Siliconöl, das mit funktionellen Gruppen, die aktive Wasserstoffgruppen aufweisen, modifiziert worden ist.

In dem Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Tintenstrahlaufzeichnungsblattes/bogens wird mindestens eine Tinte aufnehmende Schicht, die feine anorganische Teilchen und ein Bindemittelharz enthält, in Form einer Schicht auf mindestens eine Seite eines Trägers aufgebracht und dann wird eine Beschichtungs-Flüssigkeit, die mindestens ein spezifisches Tetraalkoxytitan, gelöst in einem organischen Lösungsmittel, enthält, in Form eines Decküberzugs darauf aufgebracht oder damit imprägniert und anschließend getrocknet.

Das erfindungsgemäße Tintenstrahlaufzeichnungsblatt/bogen ist nämlich ein Tintenstrahlaufzeichnungsblatt/bogen, das (der) einen Träger und mindestens eine Tinte aufnehmende Schicht umfaßt, die feine anorganische Teilchen und ein Bindemittelharz enthält und auf mindestens eine Seite des Trägers aufgebracht worden ist, wobei mindestens eine Tinte aufnehmende Schicht mindestens ein Tetraalkoxytitan der folgenden Formel 1 enthält:



worin R für eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Aralkylgruppe, und m für eine natürliche Zahl stehen.

Wenn die in mindestens einer Tinte aufnehmenden Schicht enthaltenen feinen anorganischen Teilchen solche aus Aluminiumoxidhydrat oder kolloidalem Siliciumdioxid sind, ist es möglich, ein Tintenstrahlaufzeichnungsblatt/bogen zu erhalten, das (der) außerdem eine ausgezeichnete Wasserbeständigkeit, Kratzfestigkeit und Beständigkeit gegen Tropfen- bzw. Sickenbildung hat.

Außerdem ist es möglich, ihm gute Transport-Eigenschaften zu verleihen, wenn das Tintenstrahlaufzeichnungsblatt/bogen ein solches ist, in dem die äußerste, Tinte aufnehmende Schicht kolloidales Siliciumdioxid als feine anorganische Teilchen und mindestens ein Tetraalkoxytitan der oben angegebenen Formel (1) enthält.

Außerdem können die Beständigkeit gegen Bildverlaufen und die Beständigkeit gegen Blockbildung verbessert werden durch Einarbeitung des Tetraalkoxytitans der Formel (1) und eines Siliconöls in die Tinte aufnehmende Schicht. Als Siliconöl bevorzugt ist ein modifiziertes Siliconöl das durch funktionelle Gruppen mit aktiven Wasserstoffgruppen modifiziert worden ist.

Dieses Tintenstrahlaufzeichnungsblatt/bogen wird vorzugsweise hergestellt nach einem Verfahren, das umfaßt das Aufbringen mindestens einer Tinte aufnehmenden Schicht, die feine anorganische Teilchen und ein Bindemittelharz enthält, auf mindestens eine Seite eines Trägers und das anschließende Aufbringen oder Imprägnieren mit einer Beschichtungs-Flüssigkeit, die mindestens ein Tetraalkoxytitan der Formel (1), gelöst in einem organischen Lösungsmittel, und das anschließende Trocknen umfaßt.

Wenn die feinen anorganischen Teilchen, die in mindestens einer Tinte aufnehmenden Schicht enthalten sind, aus Aluminiumoxidhydrat oder kolloidalem Siliciumdioxid sind, ist es möglich, ein Tintenstrahlaufzeichnungsblatt/bogen zu erhalten, das (der) außerdem eine ausgezeichnete Wasserbeständigkeit, Kratzfestigkeit und Beständigkeit gegen Tropfen- bzw. Sickenbildung hat.

Außerdem ist es möglich, ihm gute Transport-Eigenschaften zu verleihen, wenn die äußerste, Tinte aufnehmende Schicht eine Schicht ist, in der kolloidales Siliciumdioxid als feine anorganische Teilchen verwendet wird.

Außerdem können die Beständigkeit gegen Bildverlaufen und die Beständigkeit gegen Blockbildung verbessert werden durch Einarbeitung des Tetraalkoxytitans der Formel (1) und eines Siliconöls in die Tinte aufnehmende Schicht. Als Siliconöl bevorzugt ist ein modifiziertes Siliconöl, das mit funktionellen Gruppen, die aktive Wasserstoffgruppen aufweisen, modifiziert worden ist.

Detaillierte Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung

Das erfindungsgemäße Tintenstrahlaufzeichnungsblatt/bogen (nachstehend als Tintenstrahlaufzeichnungsblatt bezeichnet) wird nachstehend näher erläutert.

Mindestens eine Tinte aufnehmende Schicht des erfindungsgemäßen Tintenstrahlaufzeichnungsblattes enthält ein Tetraalkoxytitan der Formel (1). Bei dem Tetraalkoxytitan handelt es sich um ein solches, wie es üblicherweise erhalten

wird durch Umsetzung von Titan-tetrachlorid mit verschiedenen Alkoholen unter Verwendung eines Chlorwasserstoffsäure-Entfernungsmittels, wie Ammoniak, und seine Art ist unterschiedlich je nach Typ des Alkohols. Es ist fest im Falle von Methyl, eine farblose oder schwach gelbe transparente Flüssigkeit im Falle von Ethyl oder höher und ein wachsartiger Feststoff im Falle von Octadecyl.

In dem erfindungsgemäßen Tintenstrahlaufzeichnungsblatt ist es insbesondere bevorzugt, ein Tetraalkoxytitan der Formel (1) zu verwenden, in der R für eine C₁₋₇-Alkylgruppe, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl (Amyl), Hexyl oder Heptyl, oder ein Isomeres davon, eine C₆₋₈-Arylgruppe, wie Phenyl, Toly, Xyl, oder Chlorphenyl, oder eine C₇₋₉-Aralkylgruppe, wie Benzyl, Phenylethyl, Methylbenzyl oder Ethylbenzyl, steht.

Ein solches Tetraalkoxytitan reagiert mit funktionellen Gruppen, die aktiven Wasserstoff aufweisen, z. B. den Hydroxylgruppen auf der Oberfläche der feinen anorganischen Teilchen, wie Aluminiumoxidhydrat oder kolloidalem Siliciumdioxid, oder den Hydroxylgruppen, Aminogruppen oder Thiolgruppen, die in dem Bindemittelharz enthalten sind, und dient somit als Vernetzungsmittel und verleiht eine hydrophobe Natur. Es wird daher angenommen, daß eine starke Vernetzungswirkung dazu dient, die Wasserbeständigkeit und die Kratzfestigkeit zu verbessern, und die Tropfen- bzw. Sickenbildung kann durch die hydrophobe Natur, die teilweise verliehen wird, wirksam unterdrückt werden. Außerdem reagiert das Tetraalkoxytitan leicht mit der in der Tinte aufnehmenden Schicht verbliebenen Essigsäure unter Bildung von Titanacylat, wodurch der Essigsäuregeruch entfernt werden kann. Es wird beispielsweise angenommen, daß Tetra-isopropoxytitan mit Essigsäure reagiert und die Essigsäure in Isopropylacetat umgewandelt wird, das zusammen mit dem Lösungsmittel in einer Trocknungsstufe verdampft.

Wenn jedoch die Anzahl der Kohlenstoffatome der Alkylgruppe 7 übersteigt, die Anzahl der Kohlenstoffatome der Arylgruppe 8 übersteigt oder die Anzahl der Kohlenstoffatome der Aralkylgruppe 9 übersteigt, ist die Alkylgruppe, die Arylgruppe oder die Aralkylgruppe zu groß, so daß die verschiedenen Wirkungen schwach werden und es schwierig wird, einen ausreichenden Effekt in bezug auf die Verbesserung der Wasserbeständigkeit oder der Kratzfestigkeit der Tinte aufnehmenden Schicht oder einen ausreichenden Effekt in bezug auf die Unterdrückung der Tropfen- bzw. Sickenbildung zu erzielen. In "Organic Titanium Compounds, and Its Physical Properties and Applications", Nippon Soda Technical Report, S. 14, ist angegeben, daß verschiedene Wirkungen des Tetraalkoxytitans, beispielsweise die Acylierung, der Alkoholaustausch, eine Reaktion mit aktivem Wasserstoff oder mit einer organischen Säure, proportional zur Größe der Alkoxygruppe schwach werden.

Ein solches Tetraalkoxytitan kann nicht nur als Monomer, sondern auch als Polymer verwendet werden. Wie nachstehend beschrieben, ist es um so besser, je höher der Titan-Gehalt in dem Tetraalkoxytitan ist. Um den Titan-Gehalt in dem Tetraalkoxytitan zu erhöhen, können die Alkylgruppe, die Arylgruppe oder die Aralkylgruppe klein gemacht werden oder es kann in ein Polymer überführt werden. Bei Berücksichtigung des Problems des Arbeitswirkungsgrades, beispielsweise des schlechten Handhabungs-Wirkungsgrades oder der schnellen Hydrolyse von beispielsweise Tetramethoxytitan oder Tetraethoxytitan, ist es bevorzugt, ein Tetraalkoxytitan mit Alkylgruppen in Form eines Polymers zu verwenden, besonders bevorzugt in Form eines Trimers oder höheren Polymers. Andererseits können dann, wenn es mehr als ein 100-meres Polymer ist, die Hydrolyse und die Kondensation der Tetraalkoxytitan-Moleküle untereinander manchmal zu stark fortschreiten, so daß die Neigung zur Bildung eines Titanoxidfilms besteht, was zu einem ungleichmäßigen Tinten-Absorptionsvermögen führt. Daher ist es für das erfindungsgemäße Tintenstrahlaufzeichnungsblatt besonders bevorzugt, ein 3- bis 100-meres Polymer zu verwenden.

Das für das erfindungsgemäße Tintenstrahlaufzeichnungsblatt verwendbare Tetraalkoxytitan kann beispielsweise ein solches mit einem Titandioxid-Gehalt von mindestens etwa 7 Gew.-% sein, bestimmt durch Analyse, wie in "Organic Titanium Compounds and Their Physical Properties and Applications", Nippon Soda Technical Report, S. 9, beschrieben, bei dem es sich um einen der Indices zur Verbesserung der Wasserbeständigkeit oder Kratzfestigkeit einer Tinte aufnehmenden Schicht oder zur Verbesserung des Effekts zur Unterdrückung der Tropfen- bzw. Sickenbildung handelt. Je größer der Titandioxid-Gehalt ist, um so besser sind die Wasserbeständigkeit und die Kratzfestigkeit und auch der Effekt zur Unterdrückung der Tropfen- bzw. Sickenbildung ist ausgezeichnet.

Die Analyse zur Bestimmung des Titandioxid-Gehalts wird nachstehend kurz beschrieben. Das Tetraalkoxytitan wird in einer Menge von 3 bis 5 g genau ausgewogen bis auf einen Wert von 0,1 mg und in eine Verdampfungsschale eingeführt und es werden 10 ml Ethylalkohol zugegeben. Außerdem werden 5 ml destilliertes Wasser zugegeben und die Mischung wird gründlich gerührt und hydrolysiert unter Bildung eines weißen gelierten Präzipitats. Dann wird das Präzipitat auf einem Sandbad unter Anwendung von geringer Wärme 2 h lang erhitzt zur Eindampfung bis zur Trockne und außerdem zur Carbonisierung geglüht. Das carbonisierte Produkt wird bei einer Temperatur von 700 bis 800°C geglüht und dann in einem Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt, danach wird es gewogen. Das Gewicht des Titandioxids auf der Verdampfungsschale zu diesem Zeitpunkt wird dividiert durch die Anfangsmenge des Tetraalkoxytitans, wobei man einen Prozentsatz erhält, der als Titandioxid-Gehalt (%) angesehen wird. So beträgt beispielsweise der Titandioxid-Gehalt von Tetraoctyloxytitan, der nach dieser Methode erhalten wird, 7 Gew.-%.

Als das vorstehend beschriebene Tetraalkoxytitan kann zweckmäßig ein handelsübliches Produkt verwendet werden. Nachstehend werden typische Beispiele für handelsübliches Tetraalkoxytitan angegeben, es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die vorliegende Erfindung keineswegs auf diese spezifischen Beispiele beschränkt ist. Der Titandioxid-Gehalt (%) ist dabei in Klammern angegeben. Es können beispielsweise genannt werden Tetra-*i*-propoxytitan (Handelsname A-1), hergestellt von der Firma Nippon Soda, 28%), Tetra-*n*-butoxytitan (Handelsname B-1, hergestellt von der Firma Nippon Soda, 23,5%), eine 10-meres Substanz von Tetra-*i*-propoxytitan (Handelsname A-10, hergestellt von der Firma Nippon Soda, 39%), eine 4-meres Substanz von Tetra-*n*-butoxytitan (Handelsname B-4, hergestellt von der Firma Nippon Soda, 32,1%), eine 7-meres Substanz von Tetra-*n*-butoxytitan (Handelsname B-7, hergestellt von der Firma Nippon Soda, 34,1%) und eine 10-meres Substanz von Tetra-*n*-butoxytitan (Handelsname B-10, hergestellt von der Firma Nippon Soda, 34,9%).

Die Tinte aufnehmende Schicht auf dem erfindungsgemäßen Tintenstrahlaufzeichnungsblatt enthält feine anorganische Teilchen und ein Bindemittelharz. Die feinen anorganischen Teilchen und das Bindemittelharz können jeweils solche sein, die allgemein bekannt sind.

Die feinen anorganischen Teilchen können beispielsweise solche aus synthetischem amorphem Siliciumdioxid, präzipitiertem leichtem Calciumcarbonat oder schwerem Calciumcarbonat, Kaolin, Talk, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Titandioxid, Zinkoxid, Zinksulfid, Zinkcarbonat, Satinweiß, Aluminiumsilicat, Diatomeenerde, Calciumsilicat, Magnesiumsilicat, Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxid, Lithopon, Zeolith, hydratisiertem Halloysit, Magnesiumcarbonat, Magnesiumhydroxid, Aluminiumoxidhydrat (Pseudoboehmit), kolloidalem Siliciumdioxid, Siliciumdioxid/Aluminiumoxid-Hybrid, Smektit-Tonen, wie Hectorit oder Montmorillonit, Zirkoniumoxidsol, Chromoxidsol, Yttriumoxidsol, Cerioxidsol, Eisenoxidsol, Zirkoniumoxidsol oder Antimonoxidsol sein. Diese feinen anorganischen Teilchen können allein oder in Form einer Kombination von zwei oder mehr derselben verwendet werden.

Als feine anorganische Teilchen, die in großem Umfang für Tintenstrahlauflagezeichnungen verwendet werden, kann synthetisches amorphes Siliciumdioxid genannt werden. Das synthetische amorphe Siliciumdioxid kann hergestellt werden durch Anwendung eines Verfahrens, beispielsweise eines Lichtbogen-Verfahrens, eines Trockenverfahrens oder eines Naßverfahrens (eines Präzipitations- oder Gelierungsverfahrens), und es hat die Eigenschaften, daß die Teilchengröße, bestimmt nach einem Coulter-Counter-Verfahren, 0,1 bis 30 µm beträgt, die spezifische Oberflächengröße, bestimmt nach einem BET-Verfahren, 20 bis 400 m²/g beträgt, die Öl-Absorption mindestens 0,3 ml/g beträgt und die Helbigkeit nach Hunter mindestens 90 beträgt. Zu spezifischen Beispielen für dieses synthetische amorphe Siliciumdioxid gehören die folgenden:

- (1) ein synthetisches Siliciumdioxid oder ein Salz oder eine Mischung davon (JP-A-55-51583, JP-A-57-157786);
- (2) ein synthetisches Siliciumdioxid mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 2,5 bis 3,5 µm und einer spezifischen Teilchengrößenverteilung, wobei mindestens 20% der gesamten Poren solche mit einer Größe von 6 bis 13 nm (60 bis 130 Å) sind (JP-A-61-141584);
- (3) ein synthetisches amorphes Siliciumdioxid, das in Form einer 4 gew.-%igen Suspension einen pH-Wert von 9 bis 12 hat, eine elektrische Leitfähigkeit von 400 bis 1000 µmho/cm aufweist und das eine chemische Zusammensetzung, bezogen auf das Ni/SiO₂-Verhältnis von 0,02 bis 0,04 hat (JP-A-61-230979);
- (4) ein amorphes Siliciumdioxid mit einem mittleren Durchmesser, bestimmt unter Anwendung des Coulter-Counter-Verfahrens, von 2 bis 15 µm, einer Öl-Absorption von 180 ml/100 g, einem Brechungsindex, bestimmt unter Anwendung des Lösungsmittel Verfahrens, von mindestens 1,450 und einer Feuchtigkeits-Absorption von mindestens 35% bei einer relativen Feuchtigkeit von 90% und einer Temperatur von 25°C für 200 h (JP-A-62-292476);
- (5) Teilchen aus beschichtetem Siliciumdioxid, bestehend aus amorphen Siliciumdioxid-Teilchen und einer Metall-Verbindung der Gruppe II des Periodischen Systems der Elemente, wobei die genannten amorphen Siliciumdioxid-Teilchen einen mittleren Durchmesser, bestimmt nach dem Coulter-Counter-Verfahren, von 2 bis 15 µm, eine Öl-Absorption von 180 ml/100 g, einen Brechungsindex, bestimmt nach dem Lösungsmittel-Verfahren, von mindestens 1,450, und eine Feuchtigkeits-Absorption von mindestens 35% bei einer relativen Feuchtigkeit von 90% und einer Temperatur von 25°C für 200 h aufweisen und deren Oberfläche mit der Metall-Verbindung in einer Menge von 0,5 bis 20 Gew.-%, als Oxid, beschichtet ist (JP-A-63-306074);
- (6) feine Teilchen aus Siliciumdioxid mit einer spezifischen Oberflächengröße, bestimmt nach dem BET-Verfahren, von mindestens 200 m²/g und einer Gleichförmigkeitszahl n gemäß der Rosin-Rammler-Verteilung, von mindestens 1,10 (JP-B-3-26665);
- (7) ein mit Alkali versetztes amorphes Siliciumdioxid mit einer spezifischen Oberflächengröße, bestimmt nach dem BET-Verfahren, von mindestens 200 m²/g, einer Öl-Absorption von mindestens 180 ml/100 g und einer Säuremenge von höchstens 0,1 mmol/g bis zu einem Säurestärke-Bereich (H⁺) von +4,8 (JP-A-5-64953).

Es ist jedoch besonders bevorzugt, Aluminiumoxidhydrat oder kolloidales Siliciumdioxid als feine anorganische Teilchen zu verwenden, wodurch es möglich ist, eine noch bessere Wasserbeständigkeit und Kratzfestigkeit zu erzielen und ein Tintenstrahlauflagezeichnungsblatt mit einer vollständig unterdrückten Tropfen- bzw. Sickenbildung zu erhalten.

Das erfindungsgemäß verwendete Aluminiumoxidhydrat kann dargestellt werden durch eine Zusammensetzung mit der Formel Al₂O₃ · aH₂O, wobei dann, wenn a = 1, das Aluminiumoxidhydrat eine Boehmit-Struktur hat, wenn a größer als 1 und kleiner als 3 ist, das Aluminiumoxidhydrat eine Pseudoboehmit-Struktur hat, und wenn a größer ist, das Aluminiumoxidhydrat eine amorphe Struktur hat. Als Aluminiumoxidhydrat für die erfindungsgemäße Verwendung vom Standpunkt der optischen Dichte und des Farbwiedergabevermögens aus betrachtet besonders bevorzugt ist ein Aluminiumoxidhydrat mit einer Pseudoboehmit-Struktur, worin a größer als 1 und kleiner als 3 ist.

Damit die Tinte aufnehmende Schicht ein ausreichendes Tinten-Absorptionsvermögen aufweist, beträgt der durchschnittliche Porendurchmesser des Aluminiumoxidhydrats vorzugsweise 1 bis 10 nm, besonders bevorzugt 2 bis 7 nm. Wenn der Porendurchmesser weniger als 1 nm beträgt, ist das Tinten-Absorptionsvermögen niedrig. Wenn andererseits der Porendurchmesser 10 nm übersteigt, ist die Fixierung des Färbemittels in der Tinte schlecht und das Bild kann mit dem Ablauf der Zeit verlaufen (ausbluten). Außerdem liegt das Porenvolumen des Aluminiumoxidhydrats vorzugsweise innerhalb eines Bereiches von 0,1 bis 1,2 ml/g. Wenn das Porenvolumen weniger als 0,1 ml/g beträgt, ist das Tinten-Absorptionsvermögen schlecht, und wenn es 1,2 ml/g übersteigt, nimmt die Festigkeit der Tinte aufnehmenden Schicht ab, wodurch eine Rißbildung oder ein Zerfall zu einem Pulver auftreten kann.

Damit das Aluminiumoxidhydrat das Färbemittel in der Tinte ausreichend absorbiert, sollte die spezifische BET-Oberflächengröße vorzugsweise innerhalb eines Bereiches von 70 bis 300 m²/g liegen. Wenn die spezifische BET-Oberflächengröße weniger als 70 m²/g beträgt, ist das Dispergieren des Aluminiumoxidhydrats in der Regel schwierig, so daß sich eine einheitliche Tinte aufnehmende Schicht kaum bilden kann. Wenn andererseits die spezifische BET-Oberflächengröße 300 m²/g übersteigt, ist die Festigkeit der Tinte aufnehmenden Schicht gering, so daß eine Rißbildung oder ein Zerfall zu einem Pulver auftritt.

Ein solches Aluminiumoxidhydrat kann nach einem konventionellen Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Hydrolyse eines Aluminiumalkoxids wie Aluminiumisopropoxid durch Neutralisation eines Aluminiumsalzes mit einem Alkali oder Hydrolyse eines Aluminiumnats. Außerdem können die Teilchengröße, der Porendurchmesser, das Po-

renvolumen, die spezifische Oberflächengröße, die Anzahl der Hydroxylgruppen auf der Oberfläche und dgl. des Aluminiumoxidhydrats durch die Ausfällungs-Temperatur, die Alterungsdauer, den pH-Wert der Flüssigkeit, die Flüssigkeitskonzentration, den Typ eines gleichzeitig vorhandenen Salzes und dgl. kontrolliert (gesteuert) werden.

So sind beispielsweise in JP-A-57-88074, JP-A-62-56321, JP-A-4-275917, JP-A-6-64918, JP-A-7-10535, JP-A-7-267633, US-Patent 2 656 321 und "Am. Ceramic Soc. Bull.", 54 289 (1975) Verfahren zum Hydrolysieren von Aluminiumalkoxiden beschrieben. Zu solchen Aluminiumalkoxiden gehören beispielsweise das Isopropoxid, das Propoxid und das 2-Butoxid. Nach diesem Verfahren können Aluminiumoxidhydrate mit einer sehr hohen Reinheit erhalten werden.

Ein anderes Verfahren zur Herstellung eines Aluminiumoxidhydrats ist ein üblicherweise angewendetes Verfahren, bei dem ein anorganisches Aluminiumsalz oder sein Hydrat als Ausgangsmaterial verwendet wird, wie in JP-A-54-116398, JP-A-55-23034, JP-A-55-27824 und JP-A-56-120508 beschrieben.

Ein solches anorganisches Salz kann beispielsweise ein anorganisches Salz, wie Aluminiumchlorid, Aluminiumnitrat, Aluminiumsulfat, Polyaluminiumchlorid, Ammoniumaluminat, Natriumaluminat, Kaliumaluminat oder Aluminiumhydroxid oder ein Hydrat eines solchen anorganischen Salzes, sein.

Als spezifisches Beispiel kann ein Aluminiumoxidhydrat hergestellt werden durch eine Neutralisationsreaktion zwischen einem wäßrigen sauren Aluminiumsalz, wie Aluminiumsulfat, Aluminiumnitrat oder Aluminiumchlorid, und einer wäßrigen basischen Lösung, wie Natriumaluminat, Natriumhydroxid oder wäßrigem Ammoniak. In einem solchen Falle ist es üblich, diese innerhalb eines solchen Bereiches miteinander zu mischen, daß die Menge des in der Flüssigkeit gebildeten Aluminiumoxidhydrats 5 Gew.-% nicht übersteigt, und die Reaktion unter solchen Bedingungen durchzuführen, daß der pH-Wert 6 bis 10 und die Temperatur 20 bis 100°C betragen. Außerdem kann das Aluminiumoxidhydrat auch nach einem Verfahren hergestellt werden, bei dem der pH-Wert sich alternierend ändert zwischen einem sauren Bereich und einem basischen Bereich, um so die Aluminiumoxidhydrat-Kristalle wachsen zu lassen, wie in JP-A-56-120508 beschrieben, oder nach einem Verfahren, bei dem ein Aluminiumoxidhydrat, hergestellt aus einem anorganischen Aluminiumsalz, und Aluminiumoxid, das nach dem Bayer-Verfahren erhalten wurde, miteinander gemischt werden zur Rehydratisierung von Aluminiumoxid, wie in JP-B-4-33728 beschrieben, nach dem es erhalten wird in Form von kolloidalen Teilchen in einer Faserform oder in Form von ebenen Plättchen. Insbesondere kann es beispielsweise wie folgt hergestellt werden:

- (1) ein Aluminiumoxidsol in Form von Plättchen mit einer Teilchenform mit einem Aspekt-Verhältnis von 2 bis 10 wird in einem Zustand, in dem das Sol mit Wasser verdünnt ist, bis auf einen Feststoff-Gehalt von 0,01 bis 0,1 Gew.-% auf die Kollodium-Membran aufgetropft, die hydrophil gemacht worden ist, und anschließend getrocknet (JP-A-3-285814);
- (2) ein Aluminiumoxidsol in Form von Säulen mit einer Teilchengestalt mit einem Aspekt-Verhältnis von höchstens 2 wird in einem Zustand, in dem das Sol mit Wasser bis auf einen Feststoffgehalt von 0,01 bis 0,1 Gew.-% verdünnt ist, auf die Kollodium-Membran getropft, die hydrophil gemacht worden ist, und anschließend getrocknet (JP-A-3-285815);
- (3) ein Aluminiumoxidsol, hergestellt nach einem Herstellungsverfahren für ein Boehmit-Organosol, bei dem ein Tensid einem Boehmit-Hydrosol zugesetzt wird und in ein nicht-polares organisches Lösungsmittel überführt wird (JP-A-4-92813);
- (4) ein Aluminiumoxidsol, hergestellt nach einem Verfahren, bei dem jeweils eine wäßrige Alkalialuminat-Lösung und eine wäßrige Alkalihydroxid-Lösung in eine Entmineralisierungskammer bzw. eine Konzentrierungskammer eines Elektrodialysators eingeführt werden, der alternierend angeordnete alkalibeständige Anionenaustauschmembranen und Kationenaustauschmembranen aufweist, um die Elektrodialyse durchzuführen, wobei man ein Aluminiumoxidsol erhält (JP-A-7-802, JP-A-7-803);
- (5) ein Aluminiumoxidsol, bei dem es sich um ein Sol mit kolloidalen Teilchen aus Aluminiumoxidhydrat handelt, die in einem wäßrigen Lösungsmittel dispergiert sind, und das Verbindungen mit Sulfonsäuregruppen im Molekül enthält und einen pH-Wert von höchstens 4 in Form einer 1 gew.-%igen wäßrigen Lösung aufweist (JP-A-8-33315);
- (6) ein Aluminiumoxidsol, hergestellt nach einem Herstellungsverfahren für ein Aluminiumoxidsol, das umfaßt die Hydrolyse eines Aluminiumalkoxids in einem wäßrigen Lösungsmittel unter Bildung eines Aluminiumoxidhydrat-Präzipitats und Peptisieren des Präzipitats unter Bildung eines Aluminiumoxidsols, wobei die Hydrolyse durchgeführt wird, während der Alkohol in dem Lösungsmittel entfernt wird (JP-A-6-64918);
- (7) ein Aluminiumoxidsol, das Kationen mit Ausnahme von Wasserstoffionen enthält, so daß die gesamte Ionenäquivalent-Konzentration innerhalb eines Bereiches von $2,0 \times 10^{-4}$ bis $1,0 \times 10^{-1}$ N liegt, und das eine Aluminiumoxid-Konzentration von mindestens 10 Gew.-% und eine Viskosität, bestimmt in einem Brookfield-Viscosimeter, von höchstens 5000 cP aufweist (JP-A-8-295509);
- (8) ein Aluminiumoxidsol mit einer Boehmit-Struktur, bei dem der Zwischenraum zwischen den (020)-Flächen des Aluminiumoxidhydrats nicht weniger als 0,167 bis 0,620 nm beträgt und die Dicke des Kristalls in einer Richtung senkrecht zu der (010)-Fläche innerhalb eines Bereiches von 6,0 bis 10,0 nm liegt (JP-A-9-99627);
- (9) ein Aluminiumoxidhydrat mit einem durchschnittlichen Porenradius von 2 bis 20 nm (20–200 Å) und einer Halbwertsbreite der Porengrößenverteilung von 2 bis 15 nm (20–150 Å) (JP-A-7-232475);
- (10) ein Aluminiumoxidhydrat, das Titandioxid in einer Menge von 0,01 bis 1,00 Gew.-% enthält (JP-A-7-232474);
- (11) ein Aluminiumoxidhydrat, das mindestens 2 Maxima in bezug auf die Porenradiusverteilung aufweist (JP-A-7-232473).

Andererseits handelt es sich bei dem kolloidalen Siliciumdioxid um eine kolloidale Dispersion mit ultrafeinen Teilchen von Kieselsäureanhydrid (Siliciumdioxid), die in Wasser stabil dispergiert sind. Insbesondere handelt es sich dabei um ein stabilisiertes wäßriges Dispersionssol, das in der Weise erhalten wird, daß eine wäßrige Natriumsilicat-Lösung

durch ein Kationenaustauscherharz laufen gelassen wird zur Herstellung eines Sols, in dem das $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis 60 bis 130 beträgt, wobei dieses Sol wachsen gelassen wird zu unabhängigen dispergierten Teilchen durch Erhitzen und Altern bei einer Temperatur von mindestens 60°C , und ein Sol, das erneut durch eine Ionenaustauscherharzschicht laufen gelassen wird, zugegeben wird zur Polymerisation und Ausfällung, so daß die Teilchen bis auf eine durchschnittliche Teilchengröße von 2 bis 300 nm anwachsen.

In der Regel ist ein solches kolloidales Siliciumdioxid kugelförmig. Zweckmäßig können aber auch verschiedene modifizierte kolloidale Siliciumdioxide verwendet werden, z. B. ein perlenartiges kolloidales Siliciumdioxid, das mindestens drei Teilchen umfaßt, die in Form einer geraden oder verzweigten Kette miteinander verbunden sind durch eine Teilchen-Teilchen-Bindung zwischen den Primärteilchen des kugelförmigen Siliciumdioxids in Gegenwart von bivalenten oder höher-valenten Metallionen, wie beispielsweise in JP-A-1-294515, JP-A-1-317115 beschrieben, oder kationisches kolloidales Siliciumdioxid, das kationisch geladen wird durch Linarbeitung einer anorganischen kationischen Verbindung oder einer polyvalenten Metallionen-Verbindung, z. B. eines Aluminiumions, auf der Oberfläche oder im Innern von kolloidalem Siliciumdioxid, wie beispielsweise in JP-A-60-219083 oder JP-A-60-219084 beschrieben. Außerdem kann auch ein organisches kolloidales Siliciumdioxid verwendet werden. Bei dem organischen kolloidalen Siliciumdioxid handelt es sich um ein solches, bei dem das Lösungsmittel (Wasser) des kolloidalen Siliciumdioxids, wie es vorstehend beschrieben wurde, durch ein organisches Lösungsmittel, wie Methanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, Ethylenglycol, Xylol oder Ethylcellösolve, ersetzt ist.

Das Bindemittelharz in der Tinte aufnehmenden Schicht kann beispielsweise sein Polyvinylalkohol, mit Silanol modifizierter Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, oxidierte Stärke, veredelte Stärke, ein Cellulose-Derivat wie Carboxymethylcellulose oder Hydroxyethylcellulose, Casein, Gelatine, saure Gelatine, Sojabohnenprotein oder Silyl-modifizierter Polyvinylalkohol; ein Maleinsäureanhydridharz, ein Copolymerlatex vom konjugierten Dien-Typ, wie Styrol/Butadien-Copolymer oder ein Methylmethacrylat/Butadien-Copolymer; ein Acrylpolymer-Latex vom Acrylsäure-Typ, z. B. ein Polymer oder Copolymer von Acrylsäureester oder Methacrylsäureester oder ein Polymer oder Copolymer von Acrylsäure oder Methacrylsäure; ein Polymer-Latex vom Vinyl-Typ, z. B. ein Ethylenvinylacetat-Copolymer; ein Polymer-Latex eines Typs, der durch eine funktionelle Gruppe modifiziert ist, beispielsweise durch ein Monomer, das funktionelle Gruppen enthält, beispielsweise eine Carboxylgruppe dieser Polymeren; ein wäßriger Klebstoff aus einem wärmehärtbaren synthetischen Harz, beispielsweise einem Harnstoffharz oder einem Melaminharz; ein Klebstoff vom synthetischen Harz-Typ, wie Polymethylmethacrylat, ein Polyurethanharz, ein ungesättigtes Polyesterharz, ein Vinylchlorid/Ninylacetat-Copolymer, ein Polyvinylbutyral oder ein Alkydharz. Diese Harze können einzeln oder in Kombination in Form einer Mischung verwendet werden. Außerdem können bekannte natürliche oder synthetische Harz-Bindemittel einzeln oder in Kombination in Form einer Mischung verwendet werden, ohne irgendeine spezifische Beschränkung. Um jedoch die Reaktion mit dem Tetraalkoxytitan zu beschleunigen, sollte das Bindemittelharz vorzugsweise funktionelle Gruppen aufweisen, die aktiven Wasserstoff enthalten, wie Hydroxylgruppen, Aminogruppen oder Thiolgruppen.

Unter den obengenannten Bindemittelharzen besonders bevorzugt können sein ein Polyvinylalkohol mit einem Polymerisationsgrad von mindestens 2000 und einem Verseifungsgrad von mindestens 88%. Ein solcher Polyvinylalkohol ist ausgezeichnet insbesondere in bezug auf die Kompatibilität mit Aluminiumoxidhydrat und in bezug auf die Stabilität mit dem Ablauf der Zeit der Beschichtungsflüssigkeit, wodurch die Bildung von Rissen während des Beschichtens verhindert werden kann. Außerdem ist seine Reaktion mit dem Tetraalkoxytitan stark, wodurch ein Tintenstrahlauzeichnungsblatt erhalten werden kann mit einer ausgezeichneten Wasserbeständigkeit, Kratzfestigkeit und Beständigkeit gegen Tropfen- bzw. Sickenbildung.

Der Gehalt an dem Bindemittelharz beträgt vorzugsweise 0,1 bis 100 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 2 bis 50 Gew.-Teile, auf 100 Gew.-Teile der feinen anorganischen Teilchen. Wenn er weniger als 0,1 Gew.-Teile beträgt, ist die Schichtfestigkeit der Tinte aufnehmenden Schicht unzureichend, und wenn er 100 Gew.-Teile übersteigt, ist das Tinten-Absorptionsvermögen unzureichend, je nach Typ der Tintenstrahl-Aufzeichnungsvorrichtung, so daß eine Überflutung mit Tinte auftritt.

Außerdem kann die Tinte aufnehmende Schicht weitere (andere) Zusätze enthalten, beispielsweise ein Vernetzungsmittel, ein Tensid, ein kationisches Farbstoff-Fixiermittel, ein Pigment-Dispergiemittel, ein pH-Einstellungsmittel, ein Verdickungsmittel, ein Wasser abstoßend machendes Mittel, ein Öl abstoßend machendes Mittel, ein die Fließfähigkeit verbesserndes Mittel, ein Entschäumungsmittel, ein Schaumunterdrückungsmittel, ein Trennmittel, ein Blasmittel, ein Penetrationsmittel, einen färbenden Farbstoff, ein färbendes Pigment, einen Fluoreszenzaufheller, einen Ultraviolett-Absorber, ein Konservierungsmittel, ein Fungizid, ein wasserbeständig machendes Mittel, ein naßfest machendes Mittel, ein trockenfest machendes Mittel und ein Antioxidationsmittel, je nach Bedarf.

Der Gehalt an Tetraalkoxytitan in der Tinte aufnehmenden Schicht des erfindungsgemäßen Tintenstrahlauzeichnungsblattes beträgt vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-Teile, insbesondere 0,05 bis 5 Gew.-Teile, auf 100 Gew.-Teile der feinen anorganischen Teilchen. Wenn der Gehalt an Tetraalkoxytitan weniger als 0,01 Gew.-Teile beträgt, sind die Effekte in bezug auf die Verbesserung der Wasserbeständigkeit oder Kratzfestigkeit der Tinte aufnehmenden Schicht, in bezug auf die Unterdrückung der Tropfen- bzw. Sickenbildung oder in bezug auf die Entfernung des Essigsäuregeruches aus der Tinte aufnehmenden Schicht, in der Aluminiumoxidhydrat verwendet wird, unzureichend, und wenn er 10 Gew.-Teile übersteigt, nimmt das Tinten-Absorptionsvermögen ab und in einigen Fällen wird auch das Farbwiedergabevermögen eines Bildes schlechter.

Andererseits ist das Siliconöl, das für die Tinte aufnehmende Schicht des erfindungsgemäßen Tintenstrahlauzeichnungsblattes verwendet werden soll, in der Regel ein solches, das eine lineare Siloxan-Struktur der Formel $\text{R}_3\text{SiO}-(\text{R}_2\text{SiO})_n-\text{SiR}_3$ hat. Das typischste Dimethylsiliconöl wird dargestellt durch den Fall, daß alle Reste R_3 Methylgruppen sind. Außerdem können genannt werden verschiedene modifizierte Siliconöle, in denen die Methylgruppen durch andere Gruppen ersetzt sind, z. B. Methylhydrogensiliconöl, Methylphenylsiliconöl, ein Alkyl-modifiziertes Siliconöl, ein Arylalkyl-modifiziertes Siliconöl, ein Polyether-modifiziertes Siliconöl, ein Fluorosiliconöl, ein Fettsäureestermodifiziertes Siliconöl, ein mit einem höheren Alkohol modifiziertes Siliconöl, ein Fluoroalkylsiliconöl, ein Silanolgruppen-haltiges Siliconöl, ein Alkoxygruppen-haltiges Siliconöl, ein Amino-modifiziertes Siliconöl, ein Carbonsäuremodifiziertes Sili-

conöl, ein Carbinol-modifiziertes Siliconöl, ein Epoxymodifiziertes Siliconöl, ein Mercapto-modifiziertes Siliconöl und ein Methacrylsäure-modifiziertes Siliconöl. Durch variierendes Verändern von η können Öle mit verschiedenen Viskositäten innerhalb eines Bereiches von 0,65 bis 1 000 000 cSt erhalten werden und ihr Zustand ändert sich von ölig in wachsartig. Außerdem können sie in Form von wäßrigen Lösungen oder Emulsionen vorliegen.

Diese Siliconöle können nach konventionellen Verfahren hergestellt werden, wie sie beispielsweise von F. G. A. Stone und W. A. G. Graham in "Inorganic Polymers", Academic Press, S. 230-231 (1962), von W. Noll in "Chemistry and Technology of Silicones", Academic Press, S. 209-211 (1968), von P. F. Bruins in "Silicone Technology", Advision von John Wiley and Sons, S. 64-66 (1970), in JB-B-36-22361, JP-B-35-10771, JP-B-43-28694, JP-B-45-14898, in dem US-Patent 2 917 480 und in dem UK-Patent 916 561 beschrieben sind.

In der Tinte aufnehmenden Schicht des erfindungsgemäßen Tintenstrahlaufzeichnungsblattes kann eine ausgezeichnete Beständigkeit gegen Bildverlaufen und eine ausgezeichnete Beständigkeit gegen Blockbildung erhalten werden durch kombinierte Verwendung des vorstehend beschriebenen Tetraalkoxytitans und eines solchen Siliconöls. Es ist besonders bevorzugt, ein modifiziertes Siliconöl zu verwenden, das mit funktionellen Gruppen, die aktiven Wasserstoff enthalten, modifiziert worden ist. Die funktionellen Gruppen, die aktiven Wasserstoff enthalten, können beispielsweise sein Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen, Aminogruppen oder Thiolgruppen. Es wird angenommen, daß bei einem modifizierten Siliconöl, das solche funktionellen Gruppen aufweist, die funktionellen Gruppen mit dem Tetraalkoxytitan reagieren, wodurch das Wandern des Siliconöls unterdrückt wird und die Beständigkeit gegen Bildverlaufen weiter verbessert wird.

Für die Tinte aufnehmende Schicht des erfindungsgemäßen Tintenstrahlaufzeichnungsblattes ist es außerdem bevorzugt, ein Polyethylenoxid-modifiziertes Siliconöl zu verwenden, dessen terminale Gruppen nicht durch inerte Gruppen wie Acetoxygruppen abgeschlossen sind. Bei einem Siliconöl, bei dem eine oder beide terminalen Gruppen der Hauptkette oder ein Teil der Seitenketten mit Polyethylenoxid modifiziert ist, ist der hydrophile Ethylenoxid-Rest mit der Oberfläche des anorganischen Pigments leicht kompatibel, während die Siloxan-Hauptkette angesehen wird als leicht ausgerichtet auf die Oberfläche der Tinte aufnehmenden Schicht, wodurch insbesondere die Beständigkeit gegen Blockbildung weiter verbessert werden kann.

Als ein solches Siliconöl können zweckmäßig handelsübliche Produkte verwendet werden. Typische handelsübliche Siliconöle werden nachstehend angegeben, es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die vorliegende Erfindung keinesfalls auf diese spezifischen Beispiele beschränkt ist.

Bei dem Dimethylsiloxan kann es sich beispielsweise handeln um SH7036, SM7060, SM8706, SM8708, SH8710, SM8701, SM8705, SM8722, BY12-803, SM7025, BY22-849, BY22-835, BY22-836 (alle hergestellt von der Firma Toray Dow Corning Silicone), TSF451, YF3800, XF3905, XF3057, YF3807, YF3802 (alle hergestellt von der Firma Toshiba Silicone);

bei dem Methylhydrogensiloxan kann es sich beispielsweise handeln um SM8707, SH8200, SH8241, BY22-861 (alle hergestellt von der Firma Toray Dow Corning Silicone), TSF484, TSF483 (alle hergestellt von der Firma Toshiba Silicone);

bei dem Methylphenylpolysiloxan kann es sich beispielsweise handeln um TSF431, TSF433, TSF434, TSF437, TSF4300, YF3804 (alle hergestellt von der Firma Toshiba Silicone);

bei einem Alkyl-modifizierten Silicon kann es sich beispielsweise handeln um SH203, SH230, SF8416 (alle hergestellt von der Firma Toray Dow Corning Silicone), TSF4421, TSF4422, XF42-A3160 (alle hergestellt von der Firma Toshiba Silicone);

bei einem Fettsäure-modifizierten Silicon kann es sich beispielsweise handeln um TSF410, TSF411 (alle hergestellt von der Firma Toshiba Silicone);

bei einem Amino-modifizierten Silicon kann es sich beispielsweise handeln um SF8417, BY16 828, BY16 849, BY16-850, BY16-853 (alle hergestellt von der Firma Toray Dow Corning Silicone), TSF4700, TSF4701, TSF4702, TSF4703, TSF4704, TSF4705, TSF4707, XF42-A2645, XF42-A2646 (alle hergestellt von der Firma Toshiba Silicone);

bei einem Carboxyl-modifizierten Silicon kann es sich beispielsweise handeln um SF8418, BY16-880 (alle hergestellt von der Firma Toray Dow Corning Silicone), TSF4770, TSF4771 (alle hergestellt von der Firma Toshiba Silicone);

bei einem Epoxy-modifizierten Silicon kann es sich beispielsweise handeln um SF8411, SF8413, BY16-875, BY16-839 (alle hergestellt von der Firma Toray Dow Corning Silicone), TSF4731, YF3965, XF42-A4439, TSF4730, XF42-A4438, TSF4732, XF42-A2262, XF42-A2263 (alle hergestellt von der Firma Toshiba Silicone);

bei einem Alkoholmodifizierten Silicon kann es sich beispielsweise handeln um SF8427, SF8428 (alle hergestellt von der Firma Toray Dow Corning Silicone), TSF4750, TSF4751 (alle hergestellt von der Firma Toshiba Silicone);

bei einem Polyether-modifizierten Silicon kann es sich beispielsweise handeln um SH3771, SH8400 (alle hergestellt von der Firma Toray Dow Corning Silicone), TSF4440, TSF4445, TSF4446, TSF4452, TSF4460 (alle hergestellt von der Firma Toshiba Silicone); und

bei einem Alkylpolyether-modifizierten Silicon kann es sich beispielsweise handeln um SF8419 (hergestellt von der Firma Toray Dow Corning Silicone), TSF4450 (hergestellt von der Firma Toshiba Silicone).

Der Siliconöl-Gehalt in der Tinte aufnehmenden Schicht des erfindungsgemäßen Tintenstrahlaufzeichnungsblattes beträgt vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-Teile, auf 100 Gew.-Teile der feinen anorganischen Teilchen. Wenn der Siliconöl-Gehalt weniger als 0,01 Gew.-Teile beträgt, sind die Effekte in bezug auf die Verbesserung der Beständigkeit gegen Bildverlaufen und der Beständigkeit gegen Blockbildung unzureichend, und wenn er 10 Gew.-Teile übersteigt, nimmt das Tinten-Absorptionsvermögen ab und in einigen Fällen wird auch das Farbwiedergabevermögen eines Bildes schlechter.

In dem Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Tintenstrahlaufzeichnungsblattes ist das Verfahren zur Einarbeitung des Tetraalkoxytitans in die Tinte aufnehmende Schicht beispielsweise ein solches, bei dem ein Tetraalkoxytitan mit einer langen Alkylgruppe, wodurch die Hydrolyse verhältnismäßig langsam verläuft, direkt in der Beschichtungsflüssigkeit für eine Tinte aufnehmende Schicht dispergiert wird, die Wasser als Haupt-Lösungsmittel enthält, woran sich das Aufbringen in Form einer Schicht und das schnelle Trocknen anschließen. Im Falle eines Tetraalkoxytitans mit

einer geringen Anzahl von Kohlenstoffatomen, das leicht hydrolysierbar ist, kann das Ziel erreicht werden durch Zugabe desselben zu der Beschichtungsflüssigkeit unmittelbar vor dem Aufbringen in Form einer Schicht, woran sich das Aufbringen in Form einer Schicht und das schnelle Trocknen anschließen.

Der größte Teil des Tetraalkoxytitan ist jedoch im Prinzip mit Wasser leicht hydrolysierbar und wenn es einer Beschichtungsflüssigkeit für eine Tinte aufnehmende Schicht, die Wasser enthält, einverleibt wird, unterliegt das Tetraalkoxytitan einer Kondensations-Reaktion mit sich selbst unter Bildung von transparenten oder semitransparenten Aggregaten oder es besteht die Neigung, daß sich ungleichförmige Aggregate der feinen anorganischen Teilchen bilden, wodurch es manchmal schwierig wird, Verbesserungen in bezug auf die Wasserbeständigkeit, die Kratzfestigkeit und die Unterdrückung der Tropfen- bzw. Sickenbildung in ausreichendem Maße zu erzielen.

Deshalb ist es, um das Ziel der vorliegenden Erfindung wirksam und stabil zu erreichen, in der Regel ratsam, ein Produktionsverfahren anzuwenden, bei dem eine Tinte aufnehmende Schicht aufgebracht wird ohne direktes Einarbeiten des Tetraalkoxytitan in die Beschichtungsflüssigkeit für eine Tinte aufnehmende Schicht, die feine anorganische Teilchen und Wasser als Haupt-Lösungsmittel enthält, und dann eine Beschichtungsflüssigkeit, die das Tetraalkoxytitan gelöst in einem organischen Lösungsmittel enthält, in Form einer Decküberzugsschicht aufgebracht oder zur Penetration damit imprägniert wird, woran sich ein Trocknen anschließt.

Das zur Einarbeitung des Tetraalkoxytitan in die Tinte aufnehmende Schicht verwendbare organische Lösungsmittel kann beispielsweise sein Isopropylalkohol, Xylol, Toluol, Hexan, Waschbenzin, Kerosin, ein Lösungsmittel vom Chlor-Typ, Ethylacetat oder Isopropylacetat. Bevorzugt ist ein solches, das mit dem Tetraalkoxytitan nicht reagiert. Daher sind ein Keton, Methanol, ein höherer Alkohol, wie Butanol, Hexanol oder Octanol, ein höherer Fettsäureester oder ein Polyhydroxyalkohol, wie Glycerin oder Glycol, nicht bevorzugt, da ein solches Lösungsmittel die Effekte des Tetraalkoxytitan herabsetzt. Wenn die äußerste, Tinte aufnehmende Schicht in dem Tintenstrahlaufzeichnungsblatt der Erfindung eine Schicht ist, die kolloidales Siliciumdioxid als feine anorganische Teilchen und das Tetraalkoxytitan enthält, können auch gute Transport-Eigenschaften (Zuführungs-Eigenschaften) erzielt werden. Insbesondere kann ein Tintenstrahlaufzeichnungsblatt als ein geeignetes Beispiel genannt werden, bei dem eine Tinte aufnehmende Schicht, in der Aluminiumoxidhydrat als feine anorganische Teilchen verwendet werden, in Form eines Überzugs auf einen Träger aufgebracht wird und eine Tinte aufnehmende Schicht, die kolloidales Siliciumdioxid und das Tetraalkoxytitan enthält, als äußerste Schicht darauf auflaminiert wird. In diesem Fall kann das Tetraalkoxytitan nicht nur in die äußerste Schicht, sondern auch in beide Schichten eingearbeitet werden.

Es ist daher ein bevorzugtes Beispiel der vorliegenden Erfindung, das Ziel zu erreichen durch Aufbringen in Form einer Schicht und Trocknen einer Beschichtungsflüssigkeit, die das Tetraalkoxytitan, kolloidales Siliciumdioxid und ein Bindemittelharz im Gemisch enthält, auf eine Tinte aufnehmende Schicht aus Aluminiumoxidhydrat. Wie oben angegeben, besteht das Dispergiernmedium für übliches kolloidales Siliciumdioxid hauptsächlich aus Wasser und zur Unterdrückung der Hydrolyse des Tetraalkoxytitan ist es bevorzugt, ein organisches kolloidales Siliciumdioxid zu verwenden. Bei dem organischen kolloidalen Siliciumdioxid handelt es sich hier um ein solches, bei dem das Lösungsmittel (Wasser) des kolloidalen Siliciumdioxids, wie oben angegeben, ersetzt ist durch ein organisches Lösungsmittel wie Methanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, Ethylenglycol, Xylol oder Ethylcellosolve.

In der Regel ist ein solches organisches kolloidales Siliciumdioxid kugelförmig. Wie z. B. in JP-A-1-294515 oder JP-A-1-317115 beschrieben, tritt jedoch zwischen den Primärteilchen des kugelförmigen Siliciumdioxids eine Teilchen-Teilchen-Bindung in Gegenwart von bivalenten oder höher-valenten Metallionen auf, wobei man ein perlenartiges kolloidales Siliciumdioxid erhält, bei dem mindestens drei Teilchen in Form einer geraden oder verzweigten Kette miteinander verbunden sind, wobei der Lösungsmittlersatz durchgeführt werden kann unter Bildung eines organischen kolloidalen Siliciumdioxids.

Als das obengenannte organische kolloidale Siliciumdioxid können zweckmäßig handelsübliche Produkte verwendet werden. Typische handelsübliche Produkte von organischem kolloidalem Siliciumdioxid werden nachstehend angegeben, es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die vorliegende Erfindung keinesfalls auf diese spezifischen Beispiele beschränkt ist.

Genannt können beispielsweise werden Snowtex Colloidal Silica IPA-ST (hergestellt von der Firma Nissan Chemical Industries, Ltd., 30%ige Dispersion in Isopropanol), Snowtex Colloidal Silica EG-ST (hergestellt von der Firma Nissan Chemical Industries, Ltd., 20%ige Dispersion in Ethylenglycol), Snowtex Colloidal Silica EG-STL (hergestellt von der Firma Nissan Chemical Industries, Ltd., 20%ige Dispersion in Ethylenglycol), Snowtex Colloidal Silica XBA-ST (hergestellt von der Firma Nissan Chemical Industries, Ltd., 30%ige Dispersion in Xylol/Butanol) und Snowtex Colloidal Silica ETC-ST (hergestellt von der Firma Nissan Chemical Industries, Ltd., 20%ige Dispersion in Ethylcellosolve).

Als Bindemittelharz für das organische kolloidale Siliciumdioxid kann ein Bindemittelharz zweckmäßig verwendet werden, wie es für die Tinte aufnehmende Schicht eingesetzt werden kann. Außerdem können bekannte natürliche oder synthetische Harzbindemittel einzeln oder in Kombination in Form einer Mischung verwendet werden. Um die Reaktion mit dem Tetraalkoxytitan zu beschleunigen, weist jedoch das Bindemittelharz vorzugsweise funktionelle Gruppen auf, die aktiven Wasserstoff enthalten, beispielsweise Hydroxylgruppen, Aminogruppen oder Thiolgruppen.

Unter diesen Bindemittelharzen besonders bevorzugt ist ein Polyvinylacetalharz, insbesondere ein Polyvinylbutyralharz. Ein solches Harz weist eine ausgezeichnete Kompatibilität mit organischen kolloidalen Siliciumdioxid-Teilchen auf und es weist ausgezeichnete Bindeigenschaften auf und es weist auch eine starke Reaktionsfähigkeit mit dem Tetraalkoxytitan auf, wodurch eine gute Tinte aufnehmende Schicht gebildet wird, und es ist möglich, ein Tintenstrahlaufzeichnungsblatt zu erhalten mit einer ausgezeichneten Wasserbeständigkeit, Kratzfestigkeit, Unterdrückung der Tropfen- bzw. Sickenbildung und ausgezeichneten Transport-Eigenschaften.

Der Bindemittelharz-Gehalt beträgt vorzugsweise 0,1 bis 50 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-Teile, auf 100 Gew.-Teile des organischen kolloidalen Siliciumdioxids. Wenn er weniger als 0,1 Gew.-Teil beträgt, ist die Schichtfestigkeit der Tinte aufnehmenden Schicht unzureichend, so daß das organische kolloidale Siliciumdioxid abfallen kann. Wenn er andererseits 50 Gew.-Teile übersteigt, wird das Tinten-Absorptionsvermögen schlecht je nach Typ der Tintenstrahlaufzeichnungsanordnung, wodurch eine Überflutung mit der Tinte auftritt, was unerwünscht ist.

In dem so hergestellten erfindungsgemäßen Tintenstrahlauzeichnungsblatt dringt das Tetraalkoxytitan auch in die untere, Tinte aufnehmende Schicht ein unmittelbar nach dem Aufbringen des Überzugs und dann wird getrocknet, so daß nicht nur in der äußersten, Tinte aufnehmenden Schicht, sondern auch in der darunterliegenden Tinte aufnehmenden Schicht oder an der Grenzfläche zwischen beiden Schichten das Tetraalkoxytitan reagiert unter Erzielung ausgezeichneter Effekte in bezug auf die Wasserbeständigkeit, Kraatzfestigkeit, Unterdrückung der Tropfen- bzw. Sickenbildung und Unterdrückung des Essigsäuregeruches und unter weiterer Verbesserung der Transport-Eigenschaften. Außerdem ist es durch Einarbeitung des obengenannten Siliconöls in die Beschichtungsflüssigkeit, die das Tetraalkoxytitan, gelöst in einem organischen Lösungsmittel enthält, möglich, die Beständigkeit gegen Bildverlaufen und die Beständigkeit gegen Blockbildung zu verbessern.

Der Träger für das erfindungsgemäße Tintenstrahlauzeichnungsblatt umfaßt:

- (a) ein Basispapier, hergestellt aus einer chemischen Pulpe, beispielsweise aus LBKP oder NBKP, einer mechanischen Pulpe, beispielsweise GB, PGW, RMP, TMP, CTMP, CMP oder CGP, oder einer natürlichen Pulpe einschließlich einer Abfallpapierpulpe wie DIP, und einem bekannten Pigment als Hauptkomponenten, hergestellt unter Verwendung einer Aufschlämmung, die ein Bindemittel und mindestens einen Zusatz, beispielsweise ein Verleimungs- bzw. Schlichtemittel, einen Primer, ein Ausbeute-Verbesserungsmittel, ein kationisches Agens oder ein Verfestigungsmittel, im Gemisch damit, enthält, und hergestellt unter Verwendung verschiedener Vorrichtungen, beispielsweise einer Fourdrinier-Papiermaschine, einer Zylinder-Papiermaschine oder einer Doppelsieb-Papiermaschine;
- (b) ein beschichtetes Papier, hergestellt aus einem Basispapier mit einer Preßverleimung, beispielsweise Stärke oder einem Polyvinylalkohol oder einer Verankerungs-Überzugsschicht, die darauf aufgebracht ist, oder ein Kunstpapier, ein Überzugspapier oder ein Abdeckungs-Überzugspapier mit einer Abdeckungsschicht, die auf dem so erhaltenen Basispapier vorgesehen ist;
- (c) ein Basispapier, das einer Glättungs-Behandlung unterzogen worden ist unter Verwendung einer Kalandrier-Vorrichtung, beispielsweise eines Maschinenkalenders, eines TG-Kalenders oder eines Weichkalenders;
- (d) ein mit einem Harzüberzug versehenes Papier, hergestellt aus einem Basispapier oder einem beschichteten Papier, das auf beiden Seiten oder auf einer Seite mit Polyethylen, Polypropylen oder Polyester mit hoher Dichte oder niedriger Dichte beispielsweise durch Schmelzextrusion beschichtet ist;
- (e) ein transparenter Kunstharzfilm aus beispielsweise Polyethylenterephthalat, Polypropylen, Polyethylen, Polyester, Polycarbonat, Norbornen, Vinylon, Polyvinylalkohol oder Nylon, oder ein durchscheinender oder opaker Kunstharzfilm, dem beispielsweise ein Pigment oder ein Blasmittel einverleibt worden ist, um die Transparenz zu verringern;
- (f) ein synthetisches Papier, hergestellt durch Mischen eines thermoplastischen Harzes wie Polyethylen, Polypropylen, eines Ethylen/Propylen-Copolymers, eines Ethylen/Vinylacetat-Copolymers, Polystyrol oder eines Polyacrylatesters, mit einem anorganischen Pigment, wie Calciumcarbonat, Talk, Siliciumdioxid oder Ton, woran sich das Verstrecken und Laminieren anschließt;
- (g) ein solches, hergestellt aus einem Träger, dessen Oberfläche beispielsweise durch Coronanetladungs-Behandlung, Flammenbehandlung, Plasmabehandlung oder eine Ankerschicht-Beschichtungsbehandlung zur Verbesserung der Adhäsion behandelt worden ist.

Das Basisgewicht des Trägers beträgt in der Regel 50 bis 300 g/m². Die Auftragsmenge auf die Tinte aufnehmende Schicht unterliegt keinen speziellen Beschränkungen. Sie beträgt jedoch vorzugsweise 1 bis 50 g/m². Wenn sie unter 1 g/m² liegt, ist es weniger wahrscheinlich, daß eine ausreichende Druckdichte und ein ausreichendes Tinten-Absorptionsvermögen erzielt werden, und wenn sie 50 g/m² übersteigt, werden die Curling-Eigenschaften des Tintenstrahlauzeichnungsblattes schlechter.

Andererseits beträgt die Beschichtungsmenge für den Fall, daß eine Tinte aufnehmende Schicht, die kolloidale Siliciumdioxid enthält, auf einer Tinte aufnehmenden Schicht, die Aluminiumoxidhydrat enthält, gebildet wird, vorzugsweise 0,05 bis 10 g/m². Wenn die Beschichtungsmenge unter 0,05 g/m² liegt, ist es schwierig, die Transport-Eigenschaften zu verbessern, und wenn die Beschichtungsmenge 10 g/m² übersteigt, kann das Tinten-Absorptionsvermögen manchmal gestört sein, so daß eine Neigung zur Überflutung mit Tinte besteht, was unerwünscht ist.

Erfindungsgemäß wird die Tinte aufnehmende Schicht auf dem Träger erzeugt durch Verwendung von Wasser oder eines hydrophilen organischen Lösungsmittels oder eines Lösungsmittel-Gemisches davon oder eines organischen Lösungsmittels unter Anwendung bekannter verschiedener Apparaturen, wie z. B. eines Luftmesser-Beschichters, eines Vorhang-Beschichters, eines Düsen-Beschichters, eines Lippen-Beschichters, eines Klingen-Beschichters, eines Gitterwalzen-Beschichters, eines Stab-Beschichters, eines Stangen-Beschichters, eines Walzen-Beschichters, eines Anschlagklingen-Beschichters, eines Kurzzeit-Klingen-Beschichters, einer Leimpresse oder eines Filmübertragungs-Beschichters.

Erfindungsgemäß ist es möglich, eine bestimmte Menge der Tinte aufnehmenden Schicht in Portionen auf den Träger aufzubringen. Bei dem Verfahren zum Aufbringen der Tinte aufnehmenden Schicht auf den Träger in Portionen kann, nachdem eine aufgebrauchte Schicht trocken ist, die nächste Schicht darauf aufgebracht werden, oder es kann eine Vielzahl von Schichten gleichzeitig unter Anwendung einer Naß-auf-Naß-Methode, aufgebracht werden.

Insbesondere im Falle der Verwendung eines Basispapiers, eines beschichteten Papiers oder eines Harz-beschichteten Papiers als Träger für das erfindungsgemäße Tintenstrahlauzeichnungsblatt, kann eine Rückseiten-Überzugsschicht auf die andere Seite des Trägers, auf den die Tinte aufnehmende Schicht bereits aufgebracht worden ist, aufgebracht werden, um ihm gute Curling-Eigenschaften zu verleihen. Als Pigment werden erfindungsgemäß ein Pigment in Form von Plättchen und hydratisierter Halloysit bevorzugt verwendet. Das Curling-Ausstrecken kann ebenfalls durchgeführt werden durch Aufsprühen von Feuchtigkeit mittels eines Anfeuchters wie Fluidex, auch dann, wenn keine Rückseiten-Überzugsschicht aufgebracht worden ist. Außerdem kann der Träger, auf den die Tinte aufnehmende Schicht aufgebracht worden ist, einer Glättungs-Behandlung unterzogen werden mittels einer Kalandrier-Vorrichtung, beispielsweise eines

Maschinenkalenders, eines TG-Kalenders, eines Super-Kalenders oder eines Weich-Kalenders.

Als Tinte für die erfindungsgemäße Tintenstrahlaufzeichnung kann zweckmäßig eine bekannte Tinte verwendet werden. Im Hinblick beispielsweise auf die Klarheit des Bildes oder die Sicherheit der Tinte selbst, werden üblicherweise wäßrige Tinten verwendet, in denen die folgenden färbenden Materialien eingesetzt werden. Die färbenden Materialien umfassen Direktfarbstoffe, wie C. I. Direct Yellow 12, C. I. Direct Yellow 24, C. I. Direct Yellow 26, C. I. Direct Yellow 44, C. I. Direct Yellow 86, C. I. Direct Yellow 98, C. I. Direct Yellow 100, C. I. Direct Yellow 142, C. I. Direct Red 1, C. I. Direct Red 4, C. I. Direct Red 17, C. I. Direct Red 28, C. I. Direct Red 83, C. I. Direct Orange 34, C. I. Direct Orange 39, C. I. Direct Orange 44, C. I. Direct Orange 46, C. I. Direct Orange 60, C. I. Direct Violet 47, C. I. Direct Violet 48, C. I. Direct Blue 6, C. I. Direct Blue 22, C. I. Direct Blue 25, C. I. Direct Blue 71, C. I. Direct Blue 86, C. I. Direct Blue 90, C. I. Direct Blue 106, C. I. Direct Blue 199, C. I. Direct Black 17, C. I. Direct Black 19, C. I. Direct Black 32, C. I. Direct Black 51, Direct Black 62, Direct Black 71, Direct Black 108, C. I. Direct Black 146 und Direct Black 154, Säure-Farbstoffe wie C. I. Acid Yellow 11, C. I. Acid Yellow 17, C. I. Acid Yellow 23, C. I. Acid Yellow 25, C. I. Acid Yellow 29, C. I. Acid Yellow 42, C. I. Acid Yellow 49, C. I. Acid Yellow 61, C. I. Acid Yellow 71, C. I. Acid Red 1, C. I. Acid Red 6, C. I. Acid Red 8, C. I. Acid Red 32, C. I. Acid Red 37, C. I. Acid Red 51, C. I. Acid Red 52, C. I. Acid Red 80, C. I. Acid Red 85, C. I. Acid Red 87, C. I. Acid Red 92, C. I. Acid Red 94, C. I. Acid Red 115, C. I. Acid Red 180, C. I. Acid Red 256, C. I. Acid Red 317, C. I. Acid Red 315, C. I. Acid Orange 7, C. I. Acid Red Orange 19, C. I. Acid Violet 49, C. I. Acid Blue 9, C. I. Acid Blue 22, C. I. Acid Blue 40, C. I. Acid Blue 59, C. I. Acid Blue 93, C. I. Acid Blue 102, C. I. Acid Blue 104, C. I. Acid Blue 113, C. I. Acid Blue 117, C. I. Acid Blue 120, C. I. Acid Blue 167, C. I. Acid Blue 229, C. I. Acid Blue 234, C. I. Acid Blue 254, C. I. Acid Blue 2, C. I. Acid Black 7, C. I. Acid Black 24, C. I. Acid Black 26, C. I. Acid Black 31, C. I. Acid Black 52, C. I. Acid Black 112 und C. I. Acid Black 118, basische Farbstoffe, Reaktivfarbstoffe und Färbemittel für Lebensmittel.

Andererseits kann, wie in JP-A-57-10660, JP-A-57-10661, JP-A-4-234467, JP-A-5-156189, J P-A-5-179183, J P-A-5-202324, J P-A-5-263029, J P-A-5-331397, JP-A-6-122846 oder JP-A-6-136311 vorgeschlagen, die Tintenstrahlaufzeichnung unter Verwendung einer Tinte durchgeführt werden, die ein Pigment als färbendes Material enthält. Das Pigment kann beispielsweise sein ein Azopigment, wie Para Nitranilin Red, Toluidine Red, Fire Red, Naphthylamine Bordeaux, Ortho Nitraniline Orange, Permanent Red G, Lake Fast Orange 3GL, Lithol Red, Lake Red C oder Lake Red D, ein lösliches Azopigment, wie Watchung Red, Brilliant Carmine 6B, Bordeaux 10B, Mars Light, Yellow GL, Orange G oder Naphthol AS1TR, ein unlösliches Azopigment, wie Permanent Red FR, Permanent Red FRL, Permanent Red FGR, Permanent Red FBL, Permanent Red FRR, Carmine BS, Fast Yellow G, Fast Yellow 3G, Fast Yellow 5G, Fast Yellow 10G, Fast Yellow GR, Benzidine Yellow R, Benzidine Yellow GR, Benzidine Yellow G oder Benzidine Yellow 5 G, ein Phthalocyanin-Pigment, wie Kupfer(II)phthalocyanin, chloriertes Kupferphthalocyanin oder metallfreies Phthalocyanin, ein Chinacridon-Pigment, wie Sincasia Red Y, Sincasia Red B oder Sincasia Red R, ein Dioxazin-Pigment, wie Triphenyldioxazine, Carbazoldioxazine Violet oder Violet, ein Baufarbstoff-Pigment, wie Anthrapyrimidine Yellow, Frabanthron Yellow, Anthrone Scarlet, Indanthron Blue, Isobeoranthron Violet, Thioindigo Bordeaux, Thioindigo maroon, Pellinone Orange oder Scarlet, ein kondensiertes Azo-Pigment, wie Isoindolinon-Pigment oder ein anorganisches Pigment, wie Ruß, Titanoxid, Zinkweiß, ein Bleichromat-Pigment oder ein Cadmium-Pigment.

Außerdem kann, wie in JP-B-7-78187, JP-B-7-78188, JP-B-8-6057, JP-B-8-26259, JP-a-6-247034 oder JP-A-6-306319 vorgeschlagen, die Tintenstrahlaufzeichnung auch unter Verwendung einer Öltinte durchgeführt werden, in der ein öllöslicher Farbstoff als färbendes Material verwendet wird, beispielsweise ein Naphthol-Farbstoff, ein Azo-Farbstoff, ein Metallkomplex-Farbstoff, ein Anthrachinon-Farbstoff, ein Chinoimin-Farbstoff, ein Indigo-Farbstoff, ein Cyanin-Farbstoff, ein Chinolin-Farbstoff, ein Nitro-Farbstoff, ein Nitroso-Farbstoff, ein Benzochinon-Farbstoff, ein Carbo-nium-Farbstoff, ein Naphthochinon-Farbstoff, ein Naphthalinid-Farbstoff, ein Phthalocyanin-Farbstoff oder ein Penillin-Farbstoff.

Spezifische öllösliche Farbstoffe können beispielsweise sein C. I. Solvent Yellow 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 12, 13, 14, 16, 18, 19, 21, 25, 25: 1, 28, 29, 30, 32, 33, 34, 36, 37, 38, 40, 42, 43, 44, 47, 48, 55, 56, 58, 60, 62, 64, 65, 72, 73, 77, 79, 81, 82, 83: 1, 85, 88, 89, 93, 94, 96, 98, 103, 104, 105, 107, 109, 111, 114, 116, 117, 122, 123, 124, 128, 129, 130, 131, 133, 134, 135, 138, 139, 140, 141, 143, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 157, 158, 159, 1600: 1, 161, 162, 163, 164, 165, 167, 168, 169, 170, 171 oder 172; C. I. Solvent Red 1, 2, 3, 4, 7, 8, 13, 14, 17, 18, 19, 23, 24, 25, 26, 27, 29, 30, 33, 35, 37, 39, 41, 42, 43, 45, 46, 47, 48, 49, 49: 1, 52, 68, 69, 72, 73, 74, 80, 81, 82, 83, 83: 1, 84, 84: 1, 89, 90, 90: 1, 91, 92, 106, 109, 111, 117, 118, 119, 122, 124, 125, 127, 130, 132, 135, 138, 140, 143, 145, 146, 149, 150, 151, 152, 155, 160, 164, 165, 166, 168, 169, 172, 175, 176, 177, 179, 180, 181, 182, 185, 188, 189, 195, 198, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228 oder 229; C. I. Solvent Blue 2, 4, 5, 7, 10, 11, 12, 22, 25, 26, 35, 36, 37, 38, 43, 44, 45, 48, 49, 50, 51, 59, 63, 64, 66, 67, 68, 70, 72, 79, 81, 83, 91, 04, 95, 97, 98, 99, 100, 102, 104, 105, 111, 112, 116, 117, 118, 122, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133 oder 134; oder C. I. Solvent Black 3, 5, 6, 7, 8, 13, 22, 22: 1, 23, 26, 27, 28, 29, 32, 35, 39, 40, 41, 42, 43, 45, 46, 47, 48, 49 oder 50.

Unter diesen bevorzugt wegen der hohen Echtheits-Eigenschaften sind:

C. I. Solvent Yellow 3, 14, 16, 33 oder 56, C. I. Solvent Red 18, 24, 27, 122 oder 135, C. I. Solvent Blue 14, 25, 35, 48 oder 108, oder C. I. Solvent Black 3, 7, 22, 34 oder 50.

Im Hinblick auf die Sicherheit oder die Eignung für den Tintenspritzkopf der Tintenstrahlaufzeichnungsvorrichtung werden verschiedene Lösungsmittel als öllösliche Tinte ausgewählt. Es kann eine Vielzahl von Lösungsmitteln zugemischt werden, je nach Bedarf.

Das Lösungsmittel kann beispielsweise sein ein Petroleumnaphtha-Lösungsmittel wie Pegasol, hergestellt von der Firma Mobil Sekiyu K. K., Shell SBR oder Shellsol, hergestellt von der Firma Showa Shell Sekiyu K. K.; ein aromatisches Petroleum-Lösungsmittel, wie Hisol, hergestellt von der Firma Nippon Oil Co., Ltd., ein aliphatisches Petroleum-Lösungsmittel wie Sotiol, hergestellt von der Firma Philips Petroleum Intl. Ltd., Exxsol, hergestellt von der Firma Exxon Chemical Japan, Ltd., Isopar, hergestellt von der Firma Exxon Chemical Japan, Ltd., oder IP Solvent, hergestellt von der Firma Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.; ein Naphthen-Petroleum-Lösungsmittel, wie Ink Solvent, hergestellt von der Firma Mitsubishi Oil Co., Ltd.; ein Alkyl-Derivat wie mono- oder disubstituiertes Alkyl-naphthalin oder Biphenyl, ein

aromatisches Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel, wie Xylylethan oder Phenethylcumoln; ein C₁₋₄-Alkylalkohol, wie Methylalkohol, Ethylalkohol, n-Propylalkohol, Isopropylalkohol, n-Butylalkohol, sec-Butylalkohol, tert-Butylalkohol oder Isobutylalkohol; ein Amid, wie Dimethylformamid oder Dimethylacetamid; ein Keton oder ein Ketonalkohol, wie Aceton oder Diacetonalkohol; ein Ether, wie Tetrahydrofuran oder Dioxan; ein Polyalkylenglycol, wie Polyethylenglycol oder Polypropylenglycol; ein Alkylenglycol mit 2 bis 6 Alkylengruppen, wie Ethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Triethylenglycol, 1,2,6-Hexantriol, Thiodiglycol, Hexylenglycol oder Diethylenglycol; ein niedriger Alkylether eines Polyhydroxyalkohols, wie Glycerin, Ethylenglycolmethylether, Diethylenglycolmethyl (oder Ethyl)ether oder Triethylenglycolmonomethylether; ein Phosphorsäureester, wie Tributylphosphat, Tri-2-ethylhexylphosphat, Triphenylphosphat oder Trikresylphosphat; ein Phthalsäureester, wie Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Dibutylphthalat, Diheptylphthalat, Di-n-octylphthalat, Di-2-ethylhexylphthalat, Diisononylphthalat, Octyldecylphthalat oder Butylbenzylphthalat; ein aliphatischer monobasischer Säureester, wie Butyrolcat oder Glycerinmonooleat; ein aliphatischer dibasischer Säureester, wie Dibutyladipat, Di-2-ethylhexyladipat, Alkyladipat 610, Di-2-ethylhexylazelat, Dibutylsebacat oder Di-2-ethylhexylsebacat; ein Oxsäureester, wie Methylacetyltrizinolat, Butylacetyltrizinolat, Butylphthalylbutylglycolat oder Tributylacetyltrizinolat; oder ein Weichmacher, wie chloriertes Paraffin, chloriertes Biphenyl, 2-Nitrobiphenyl, Dinonylnaphthalin, o- oder p-Toluolsulfonethylamid, Campher oder Methylabietat.

Außerdem kann die Tintenstrahlaufzeichnung, wie in JP-A-6-247034 oder JP-A-6-306319 vorgeschlagen, durchgeführt werden unter Verwendung einer Tinte auf Ölbasis für die sogenannte Tintenstrahlaufzeichnung vom Wärmefusions-Typ. Für die Tinte auf Ölbasis für die Tintenstrahlaufzeichnung vom Wärmefusions-Typ werden üblicherweise die folgenden Lösungsmittel verwendet.

Das Lösungsmittel kann beispielsweise sein ein Wachs, wie Polyethylenwachs, Ozokerit, Ceresin, Candelillawachs, Reiswachs, festes Jojobawachs, Bienenwachs, Lanolin, Spermaceti, Fischer-Tropsch-Wachs, Carnaubawachs, Paraffinwachs, Sazolwachs, mikrokristallines Wachs oder Esterwachs; ein Diol wie 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol oder 1,12-Dodecandiol; eine Fettsäure, wie Laurinsäure, Stearinsäure oder Palmitinsäure; ein aliphatisches Amid, wie Laurinsäureamid, Stearinsäureamid, Ölsäureamid, Erucasäureamid, Rizinolsäureamid, 12-Hydroxystearinsäureamid oder ein spezielles Fettsäureamid; ein N-substituiertes Fettsäureamid der Formel RCONHR' oder RNHCOR'CONHR; ein Alkylolamid; ein höherer Alkohol, wie Cetylalkohol oder Stearylalkohol; eine aromatische Verbindung, beispielsweise ein aromatischer Ester oder ein aromatischer Alkohol; ein Monohydroxyalkohol-Fettsäureester wie Methylaurylat, Methylmyristat, Methylpalmitat, Methylstearat, Kokosnußfettsäuremethyl, Isopropylmyristat, Butylstearat, Octadecylstearat oder Oleylolcat; ein Polyhydroxyalkohol-Fettsäureester, wie Glycerin-Fettsäureester, Sorbitan-Fettsäureester, Propylenglycol-Fettsäureester, Ethylenglycol-Fettsäureester oder Polyoxyethylen-Fettsäureester; ein Epoxyharz; ein Polyamidharz; ein Polyesterharz; ein Polyacrylharz; ein Polyurethanharz; oder ein Polyolefinharz.

Zu den obengenannten verschiedenen Tinten auf Ölbasis kann zur Verbesserung der Lagerbeständigkeit oder der Reibbeständigkeit nach dem Aufdrucken ein polares Harz, beispielsweise ein Polyacrylester, ein mit Leinsamenöl denaturiertes Alkydharz, Polystyrol, ein Rosinharz, ein Terpenphenolharz oder ein mit Alkylphenol denaturiertes Xylolharz zugegeben werden. Zweckmäßig kann auch ein Additiv eingearbeitet werden, beispielsweise ein Metallversiegelungsmittel, ein innere Oberflächenspannungs-Einstellungsmittel, ein Tensid, ein Viskositäts-Einstellungsmittel, ein Entschäumungsmittel, ein Schaumunterdrückungsmittel, ein Trennmittel, ein Blasmittel, ein Penetrationsmittel, ein Fluoreszenzaufheller, ein Ultraviolettabsorber, ein Konservierungsmittel, ein wasserdicht-machendes Mittel, ein Rheologie-Modifizierungsmittel oder ein Antioxidationsmittel zugegeben werden.

Beispiele

Nachstehend wird die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die vorliegende Erfindung keinesfalls auf diese spezifischen Beispiele beschränkt ist. In den Beispielen stehen "Teile" und "%", wenn nicht anderes angegeben ist, für "Gew.-Teile" bzw. "Gew.-%".

Jedes Tintenstrahlaufzeichnungsblatt, das in den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen erhalten wurde, wurde unter Anwendung der folgenden Verfahren bewertet.

(1) Wasserbeständigkeit

5 ml Leitungswasser wurden auf die Oberfläche der Tinte aufnehmenden Schicht jedes Tintenstrahlaufzeichnungsblattes aufgetropft und unter einer relativen Feuchtigkeit von 65% einen Tag lang in einer Umgebung von 20°C stehen gelassen, wonach der Abschnitt, auf den das Leitungswasser aufgetropft worden war, unter Anwendung der folgenden Standards visuell bewertet wurde:

⊙: gut, ohne jede Spur von Erosion durch das Leitungswasser

○: ein dünner weißlicher Abschnitt wurde festgestellt, er hatte jedoch keinen Einfluß auf die Bildqualität

△: die Schicht war teilweise erodiert und es wurden Blasen festgestellt

X: die Schicht war erodiert, es wurden viele Blasen festgestellt und es wurde eine partielle Auflösung der Schicht beobachtet.

(2) Kratzfestigkeit

Eine Baumwollgaze wurde unter einer Belastung von 300 g auf die Oberfläche der Tinte aufnehmenden Schicht jedes Tintenstrahlaufzeichnungsblattes gepreßt und es wurde ein 100-facher Abriebstest durchgeführt unter Verwendung einer Abriebstest-Vorrichtung (hergestellt von der Firma Suga Shikenki), danach wurde der Grad der Kratzerbildung auf der Oberfläche unter Anwendung der folgenden Standards bewertet:

⊙: es wurden keine Kratzer festgestellt

○: es wurden geringfügige Kratzer festgestellt, diese hatten jedoch keinen Einfluß auf die Bildqualität

Δ: es gab verhältnismäßig viele Kratzer, der Glanz war teilweise beeinträchtigt

X: die Kratzer waren ausgeprägt, die Beeinträchtigung des Glanzes war beträchtlich und die Bildqualität wurde dadurch schlecht.

(3) Tropfen- bzw. Sickenbildung

Jedes Tintenstrahlaufzeichnungsblatt wurde unter Verwendung eines Farb-Tintenstrahl-Druckers (BJC420J, hergestellt von der Firma Canon; Photo-Tinte) in blaugrüner und grüner Farbe vollflächig bedruckt. Der Zustand der Tropfen- bzw. Sickenbildung des vollflächig bedruckten Abschnittes jeder Farbe wurde unter Anwendung der folgenden Standards visuell bewertet:

⊙: es wurde keine Sickenbildung festgestellt

O: es wurde geringfügig eine dünne Sickenbildung festgestellt, dies hatte jedoch keinen Einfluß auf die Bildqualität

Δ: es wurde eine partielle Sickenbildung festgestellt

X: die Sickenbildung war ausgeprägt und die Bildqualität war dadurch schlecht.

(4) Transporteigenschaften

Es wurden jeweils 100 Blätter der Größe DIN A4 von jedem Tintenstrahlaufzeichnungsblatt hergestellt und kontinuierlich einem Farb-Tintenstrahl-Drucker (BJC420J, hergestellt von der Firma Canon) bei 20°C und einer relativen Feuchtigkeit von 65% zugeführt, wobei die Häufigkeit gezählt wurde, mit der Mehrfachblätter, die aneinander hafteten, gemeinsam eingeführt wurden. Je kleiner die ermittelte Zahl ist, um so besser.

(5) Essigsäuregeruch

Von jedem Tintenstrahlaufzeichnungsblatt wurden 10 Blätter der Größe DIN A4 hergestellt, in einen Polyvinylchlorid-Beutel mit einem Reißverschluß verpackt und einen Tag lang stehen gelassen. Danach wurde die Verpackung geöffnet und der Geruch wurde direkt ermittelt unter Anwendung der folgenden Standards bewertet:

O: es war kein Essigsäure-Geruch vorhanden Δ: es war etwas Essigsäure-Geruch vorhanden X: der Essigsäuregeruch war ausgeprägt

(6) Beständigkeit gegen Bildverlaufen (Ausbluten)

Schwarze Flecken (6 × 5 Flecken) wurden unter Verwendung eines Farb-Tintenstrahl-Druckers (BJC820, hergestellt von der Firma Canon) auf jedes Tintenstrahlaufzeichnungsblatt aufgedruckt und dann 48 h lang bei einer hohen Temperatur von 40°C und einer hohen relativen Feuchtigkeit von 80% liegen gelassen. Die Durchmesser der Punkte (Durchmesser, die Kreisen entsprachen) L vor und nach dem Lagern bei der hohen Temperatur und den hohen Feuchtigkeits-Bedingungen wurden unter Anwendung der folgenden Formel berechnet mittels einer Bildanalyse-Vorrichtung (Luzex, hergestellt von der Firma Nireco, Meßbedingungen: 16 000 Pixel, ein Pixel = 4 µm); wobei das Punkt-Verlaufverhältnis (Ausblutungs-Verhältnis) K erhalten wurde. Je größer der Wert K ist, um so stärker das Bildverlaufen (Bildausbluten).

$$L = [(4/\pi) \times A]^{1/2}$$

worin A die Fläche (µm²) darstellt.

$$K(\%) = L_1/L_0 \times 100$$

worin L₀ für den Durchmesser des Punkts vor dem Lagern bei hoher Temperatur und hohen Feuchtigkeits-Bedingungen und L₁ für den Durchmesser des Punkts nach dem Lagern bei hoher Temperatur und hohen Feuchtigkeits-Bedingungen stehen.

(7) Beständigkeit gegen Blockbildung

In bezug auf jedes Tintenstrahlaufzeichnungsblatt wurden zwei Blätter der Größe DIN A4 zusammengeheftet und es wurde ein Gewicht von 5 g/cm² darauf aufgebracht, danach wurden sie 48 h lang bei einer hohen Temperatur von 40°C und einer hohen relativen Feuchtigkeit von 80% liegen gelassen. Danach wurden die beiden Tintenstrahlaufzeichnungsblätter voneinander abgezogen, wobei der Grad der Blockbildung (Blockierung) visuell bewertet wurde:

⊙: es wurde keine Blockbildung festgestellt

O: es wurde keine wesentliche Blockbildung festgestellt und es wurde auf der Tinte aufnehmenden Schicht kein Kratzer festgestellt

Δ: es wurde teilweise eine Blockbildung festgestellt und es wurden auf der Tinte aufnehmenden Schicht Kratzer festgestellt

X: über die gesamte Oberfläche wurde eine Blockbildung festgestellt und es wurde festgestellt, daß die Tinte aufnehmende Schicht teilweise abfiel.

Nachstehend werden Beispiele für die erfindungsgemäßen Tintenstrahlaufzeichnungsblätter und Vergleichsbeispiele näher beschrieben.

Beispiel 1

Zu 100 Teilen Holzpulpe, enthaltend 90 Teile LBKP mit einer Entwässerbarkeit von 380 ml/sec und 10 Teile NBKP mit

ciner Entwässerbarkeit von von 480 mlcsf, wurden 20 Teile eines Pigments, bestehend aus präzipitiertem leichtem Calciumcarbonat und schwerem Calciumcarbonat in einem Verhältnis von 1 : 1, 0,10 Teile handelsübliches Alkylketen-Dimer, 0,03 Teile handelsübliches Polyacrylamid vom kationischen Typ, 1,0 Teil handelsübliche kationische Stärke und 0,5 Teile Aluminiumsulfat zugegeben und aus der Mischung wurde unter Verwendung einer Fourdrinier-Papiermaschine

5 Blätter hergestellt, wobei man ein neutrales Basispapier mit einem Basisgewicht von 120 g/m² erhielt.

Auf dieses Basispapier wurde eine Beschichtungsflüssigkeit zur Herstellung einer Tinte aufnehmenden Schicht mit der folgenden Zusammensetzung unter Verwendung einer Luftmesser-Beschichtungs-Einrichtung so aufgebracht, daß die Trockenbeschichtungsmenge 11 g/m² betrug, anschließend wurde getrocknet.

10 Zusammensetzung der Beschichtungsflüssigkeit zur Herstellung einer Tinte aufnehmenden Schicht

synthetisches amorphes Siliciumdioxid (Finesil X37B, hergestellt von der Firma Tokuyama Corp.) 100 Teile

15 PVA (Gohsenol GH23, hergestellt von der Firma Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., 10%ige wäßrige Lösung) 400 Teile

Wasser 320 Teile

20 Dann wurde eine Tetraalkoxytitan-Flüssigkeit mit der nachstehend angegebenen Zusammensetzung in Form einer Schicht auf die Tinte aufnehmende Schicht mittels einer Gravür-Beschichtungseinrichtung aufgebracht, so daß die Trockenbeschichtungsmenge 0,6 g/m² betrug, anschließend wurde 1 min lang bei 90°C getrocknet, wobei man das Tintenstrahlauzeichnungsblatt gemäß Beispiel 1 erhielt.

Tetraalkoxytitan-Flüssigkeit

25

Tetraalkoxytitan (Formel ka-3) 5 Teile
n-Hexan 95 Teile
Ti-[OCH(CH₃)₂]₄ (ka-3)

30

Beispiel 2

Das Tintenstrahlauzeichnungsblatt des Beispiels 2 wurde hergestellt auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1, jedoch mit der Ausnahme, daß die Zusammensetzung der Beschichtungsflüssigkeit für die Tinte aufnehmende Schicht entsprechend der folgenden Zusammensetzung geändert wurde.

35

Zusammensetzung der Beschichtungsflüssigkeit für die Tinte aufnehmende Schicht

40 feines teilchenförmiges Siliciumdioxid für das Trocken-Verfahren (Aerosil 200, hergestellt von der Firma Nippon Aerosil Co., Ltd) 100 Teile

PVA (Gohsenol GH23, hergestellt von der Firma Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., 10%ige wäßrige Lösung) 400 Teile

Wasser 320 Teile

45

Beispiel 3

Das Tintenstrahlauzeichnungsblatt des Beispiels 3 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 2 hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß die Tetraalkoxytitan-Flüssigkeit so geändert wurde, daß sie die folgende Zusammensetzung hatte:

50

Tetraalkoxytitan-Flüssigkeit

55 Tetraalkoxytitan (Formel ka-4) 5 Teile
n-Hexan 95 Teile
Ti-[O(CH₂)₃CH₃]₄ (ka-4)

Beispiel 4

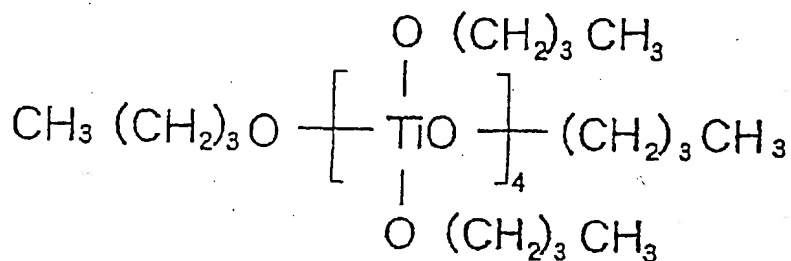
60

Das Tintenstrahlauzeichnungsblatt des Beispiels 4 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 2 hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß die Tetraalkoxytitan-Flüssigkeit so geändert wurde, daß sie die folgende Zusammensetzung hatte.

Tetraalkoxytitan-Flüssigkeit

65

Tetraalkoxytitan (Formel ka-5) 5 Teile
n-Hexan 95 Teile



Beispiel 5

Das Tintenstrahlaufzeichnungsblatt des Beispiels 5 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß die Zusammensetzung der Beschichtungsflüssigkeit für die Tinte aufnehmende Schicht entsprechend der folgenden Zusammensetzung geändert wurde und die Trockenbeschichtungsmenge in 25 g/m² geändert wurde.

Zusammensetzung der Beschichtungsflüssigkeit für die Tinte aufnehmende Schicht

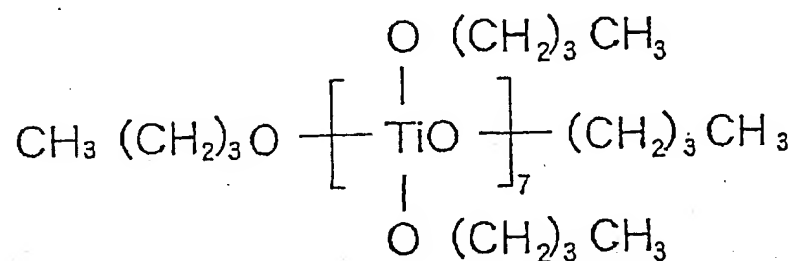
kolloidaies Siliciumdioxid (Snowtex OI.40, hergestellt von der Firma Nissan Chemical Industries, Ltd., 40%ige wäßrige Dispersion)	100 Teile
PVA (Gohsenol GH23, hergestellt von der Firma Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., 10%ige wäßrige Lösung)	32 Teile

Beispiel 6

Das Tintenstrahlaufzeichnungsblatt des Beispiels 6 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 5 hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß die Tetraalkoxytitan-Flüssigkeit so geändert wurde, daß sie die folgende Zusammensetzung hatte:

Tetraalkoxytitan-Flüssigkeit

Tetraalkoxytitan (Formel ka-6)	5 Teile
n-Hexan	95 Teile

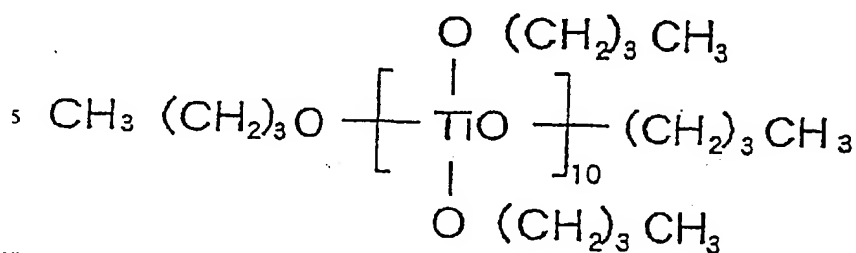


Beispiel 7

Das Tintenstrahlaufzeichnungsblatt des Beispiels 7 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 5 hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß die Tetraalkoxytitan-Flüssigkeit so geändert wurde, daß sie die folgende Zusammensetzung hatte:

Tetraalkoxytitan-Flüssigkeit

Tetraalkoxytitan (Formel ka-7)	5 Teile
n-Hexan	95 Teile



Beispiel 8

Auf einen transparenter Film aus Polyethylenterephthalat, hergestellt von der Firma Du Pont (Dicke 100 µm, behandelt durch eine hydrophile Behandlung) wurde eine Beschichtungsflüssigkeit für eine Tinte aufnehmende Schicht mit der nachstehend angegebenen Zusammensetzung unter Verwendung einer Lippen-Beschichtungseinrichtung aufgebracht, so daß die Trockenbeschichtungsmenge 35 g/m² betrug, danach wurde 2 min lang bei 120°C getrocknet. Die 10%ige wäßrige Dispersion von Aluminiumoxidhydrat enthielt Essigsäure als Peptisierungsmittel.

Zusammensetzung der Beschichtungsflüssigkeit für die Tinte aufnehmende Schicht

Aluminiumoxidhydrat (Cataloid AS-3, hergestellt von der Firma Catalysis & Chemicals Industries Co., Ltd., 10%ige wäßrige Dispersion)	100 Teile
PVA (Gohsenol GH23, hergestellt von der Firma Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., 10%ige wäßrige Lösung)	8 Teile

Dann wurde eine Tetraalkoxytitan-Flüssigkeit mit der nachstehend angegeben Zusammensetzung in Form einer Schicht auf die Tinte aufnehmende Schicht unter Verwendung einer Gravüre-Beschichtungseinrichtung so aufgebracht, daß die Trockenbeschichtungsmenge 0,6 g/m² betrug, danach wurde 1 min lang bei 90°C getrocknet, wobei man das Tintenstrahlauzeichnungsblatt des Beispiels 8 erhielt.

Tetraalkoxytitan-Flüssigkeit

Tetraalkoxytitan (Formel ka-3)	5 Teile
n-Hexan	95 Teile

Beispiele 9 bis 15

Die Tintenstrahlauzeichnungsblätter der Beispiele 9 bis 15 wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 8 hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß die Tetraalkoxytitan-Flüssigkeit so geändert wurde, daß sie die folgende Zusammensetzung hatte.

Tetraalkoxytitan-Flüssigkeit

Tetraalkoxytitan (Formeln ka-4 bis ka-10)	5 Teile
n-Hexan	95 Teilen
Ti-[OC ₆ H ₅] ₄	(ka-8)
Ti-[OC ₆ H ₄ (CH ₃)] ₄	(ka-9)
Ti-[OCH ₂ (C ₆ H ₅)] ₄	(ka-10)

Vergleichsbeispiele 1 bis 3

Die Tintenstrahlauzeichnungsblätter der Vergleichsbeispiele 1 bis 3 wurden auf die gleiche Weise wie in den Beispielen 1, 2 bzw. 3 hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß die Tetraalkoxytitan-Flüssigkeit nicht in Form einer Schicht aufgebracht wurde.

Vergleichsbeispiel 4

Auf einen transparenten Film aus Polyethylenterephthalat, hergestellt von der Firma Du Pont (Dicke: 100 µm, durch hydrophile Behandlung behandelt) wurde eine Beschichtungsflüssigkeit für eine Tinte aufnehmende Schicht mit der nachstehend angegebenen Zusammensetzung mittels einer Lippen-Beschichtungseinrichtung so aufgebracht, daß die Trockenbeschichtungsmenge 35 g/m² betrug, danach wurde 2 min lang bei 120°C getrocknet.

Zusammensetzung der Beschichtungsflüssigkeit für die Tinte aufnehmende Schicht

Aluminiumoxidhydrat (Cataloid AS-3), hergestellt von der Firma Catalysis & Chemicals Industries Co., Ltd., 10%ige wäßrige Dispersion)	100 Teile	
PVA (Gohsenol GH23, hergestellt von der Firma Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., 10%ige wäßrige Lösung)	8 Teile	5

Dann wurde ein Tensid-Lösung mit der nachstehend angegebenen Zusammensetzung in Form einer Schicht auf die Tinte aufnehmende Schicht mittels einer Gravüre-Beschichtungseinrichtung so aufgebracht, daß die Trockenbeschichtungsmenge 0,2 g/m² betrug, danach wurde 1 min lang bei 90°C getrocknet, wobei man das Tintenstrahlauzeichnungsblatt des Vergleichsbeispiels 4 erhielt. Dieses Tintenstrahlauzeichnungsblatt entspricht dem in JP-A-4-263983 beschriebenen Aufzeichnungsblatt.

Tensid-Lösung 15

Natrium-polyoxyethylendodecylethersulfonat	5 Teile
Wasser	95 Teile

Vergleichsbeispiel 5 20

Ein Titandioxid enthaltendes Aluminiumoxidhydrat wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 von JP-A-7-232474 beschrieben hergestellt und es wurde eine Beschichtungsflüssigkeit für eine Tinte aufnehmende Schicht mit der nachstehend angegebenen Zusammensetzung hergestellt. Zu diesem Zeitpunkt wurde Essigsäure als Peptisierungsmittel zugegeben zur Herstellung des Aluminiumoxidhydrats. Diese Beschichtungsflüssigkeit für die Tinte aufnehmende Schicht wurde in Form einer Schicht auf einen transparenten Film aus Polyethylenterephthalat, hergestellt von der Firma Du Pont (Dicke: 100 µm, behandelt durch hydrophile Behandlung) unter Verwendung einer Lippen-Beschichtungseinrichtung aufgebracht, so daß die Trockenbeschichtungsmenge 35 g/m² betrug, danach wurde 2 min lang bei 120°C getrocknet, wobei man das Tintenstrahlbeschichtungsblatt des Vergleichsbeispiels 5 erhielt.

Zusammensetzung der Beschichtungsflüssigkeit für die Tinte aufnehmende Schicht

Titandioxid enthaltendes Aluminiumoxidhydrat (15%ige wäßrige Dispersion)	100 Teile	
PVA (Gohsenol NH18, hergestellt von der Firma Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., 10%ige wäßrige Lösung)	15 Teile	35

Vergleichsbeispiel 6 40

Ein Aluminiumoxidhydrat, das mit einer Titan-Kupplerverbindung (Isopropyltri(N-aminoethyl-aminoethyl)-titanat, Plenact KR-44, hergestellt von der Firma Ajinomoto Co., Inc.) unter Anwendung eines Naßverfahrens behandelt worden war, wurde auf die gleiche Weise hergestellt wie in Beispiel 14 von JP-A-9-76628 beschrieben, und eine Beschichtungsflüssigkeit für eine Tinte aufnehmende Schicht mit der nachstehend angegebenen Zusammensetzung wurde hergestellt. Das Tintenstrahlauzeichnungsblatt des Vergleichsbeispiels 6 wurde auf die gleiche Weise wie im Vergleichsbeispiel 1 hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß eine Beschichtungsflüssigkeit für die Tinte aufnehmende Schicht mit der nachstehend angegebenen Zusammensetzung verwendet wurde.

Zusammensetzung der Beschichtungsflüssigkeit für Tinte aufnehmende Schicht

Aluminiumoxidhydrat, behandelt mit einer Titan-Kupplerverbindung (10%ige Methylcellosolve-Dispersion)	100 Teile	
PVA (Gohsenol GH23, hergestellt von der Firma Nippon Synthetic Chemicals Industry Co., Ltd., 10%ige wäßrige Lösung)	18 Teile	
wasserlösliches Melaminharz (Sumirez Resin 613 Special (hergestellt von der Firma Sumitomo Chemical Co., Ltd., 100%))	0,45 Teile	55

Vergleichsbeispiel 7 60

Das Tintenstrahlauzeichnungsblatt des Vergleichsbeispiels 7 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 8 hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß die Tetraalkoxytitan-Flüssigkeit durch die Titan-Kupplerverbindungs-Flüssigkeit mit der nachstehend angegebenen Zusammensetzung ersetzt wurde. Die Titan-Kupplerverbindung war die gleiche Komponente wie das in Beispiel 15 von JP-A-9-76628 verwendete Isopropyltrimethylstearoyltitanat.

65

Titan-Kupplerverbindung (Prenact KR-TTS, hergestellt von der Firma Ajinomoto Co., 5 Teile
 Inc., 100%)
 n-Hexan 95 Teile

Die Ergebnisse der Bewertung der jeweiligen Tintenstrahlaufzeichnungsblätter der Beispiele 1 bis 15 und der Vergleichsbeispiele 1 bis 7 sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Beispiel Nr. oder Ver- gleichsbei- spiel Nr.	Wasserbe- ständigkeit	Kratzfestig- keit	Unterdrück- ung der Sickenbil- dung	Transport- Eigenschaf- ten	Essigsäu- regeruch
Beispiel 1	O	O	O	5	-
Beispiel 2	O	O	O	4	-
Beispiel 3	O	O	O	5	-
Beispiel 4	O	O	O	6	-
Beispiel 5	⊙	O	O	5	-
Beispiel 6	⊙	⊙	⊙	4	-
Beispiel 7	⊙	⊙	⊙	5	-
Beispiel 8	⊙	O	O	5	O
Beispiel 9	⊙	O	O	4	O
Beispiel 10	⊙	⊙	⊙	4	O
Beispiel 11	⊙	⊙	⊙	4	O
Beispiel 12	⊙	⊙	⊙	5	O
Beispiel 13	⊙	⊙	⊙	5	O
Beispiel 14	⊙	⊙	⊙	5	O
Beispiel 15	⊙	⊙	⊙	5	O
Vergleichsbei- spiel 1	Δ	Δ	Δ	5	-
Vergleichsbei- spiel 2	X	X	X	5	-
Vergleichsbei- spiel 3	X	X	Δ	5	X
Vergleichsbei- spiel 4	X	X	Δ	5	X
Vergleichsbei- spiel 5	X	X	Δ	4	X
Vergleichsbei- spiel 6	O	Δ	Δ	5	-
Vergleichsbei- spiel 7	X	X	X	5	X

Bewertung

Mit den erfindungsgemäßen Tintenstrahlaufzeichnungsblättern der Beispiele 1 bis 15 wurden die Wasserbeständigkeit, die Kratzfestigkeit und die Unterdrückung der Sickenbildung verbessert, wie in der Tabelle 1 angegeben. Insbesondere mit den Tintenstrahlaufzeichnungsblättern der Beispiele 5 bis 15, in denen ein Aluminiumoxidhydrat oder kolloidales Siliciumdioxid als feine anorganische Teilchen verwendet wurden, war es möglich, eine weiter verbesserte Wasserbeständigkeit und Kratzfestigkeit zu erzielen und es war auch möglich, die Sickenbildung zu unterdrücken. Außerdem wurden in den Beispielen 8 bis 15 qualitativ hochwertige Tintenstrahlaufzeichnungsblätter ohne den Geruch von Essigsäure, die als Peptisierungsmittel verwendet wurde, erhalten.

Dagegen waren in den Vergleichsbeispielen 1 bis 3, in denen das erfindungsgemäße Tetraalkoxytitan nicht verwendet wurde, die jeweiligen Eigenschaften sehr schlecht. Außerdem war es in den Vergleichsbeispielen 4 bis 7 nicht möglich, die jeweiligen Eigenschaften bis zu zufriedenstellenden Werten zu verbessern.

Nachstehend werden Beispiele und Vergleichsbeispiele in bezug auf die erfindungsgemäßen Tintenstrahlaufzeichnungsblätter angegeben, die ausgezeichnete Transport-Eigenschaften hatten, in denen die äußerste, Tinte aufnehmende Schicht kolloidales Siliciumdioxid als feine anorganische Teilchen und Tetraalkoxytitan enthielt.

Beispiel 16

Auf einen transparenten Film aus Polyethylenterephthalat, hergestellt von der Firma Du Pont (Dicke: 100 µm, behandelt durch eine hydrophile Behandlung) wurde eine Beschichtungsflüssigkeit für eine Tinte aufnehmende Schicht mit der nachstehend angegebenen Zusammensetzung in Form einer Schicht unter Verwendung einer Lippen-Beschichtungseinrichtung aufgebracht, so daß die Trockenbeschichtungsmenge 35 g/m² betrug, danach wurde 2 min lang bei 120°C getrocknet.

Zusammensetzung der Beschichtungsflüssigkeit für die Tinte aufnehmende Schicht

Aluminiumoxidhydrat (Cataloid AS-3, hergestellt von der Firma Catalysis & Chemicals Industries, Co., Ltd., 10%ige wäßrige Dispersion)	100 Teile	
PVA (Gohsenol GH23, hergestellt von der Firma Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., 10%ige wäßrige Lösung)	8 Teile	30

Dann wurde auf die Tinte aufnehmende Schicht eine Beschichtungsflüssigkeit für die äußerste, Tinte aufnehmende Schicht mit der nachstehend angegebenen Zusammensetzung unter Verwendung einer Gravüre-Beschichtungseinrichtung aufgebracht, so daß die Trockenbeschichtungsmenge 1,0 g/m² betrug, danach wurde 1 min lang bei 90°C getrocknet, wobei man das Tintenstrahlaufzeichnungsblatt des Beispiels 16 erhielt.

Beschichtungsflüssigkeit für die äußerste, Tinte aufnehmende Schicht

kolloidales Siliciumdioxid (Snowtex Colloidal Silica IPA-ST, hergestellt von der Firma Nissan Chemical Industries, Ltd., 20%ige IPA Dispersion)	10 Teile	40
Bindemittelharz (Polyvinylbutyral, Esrex BX-1, hergestellt von der Firma Sekisui Chemical Co., Ltd. 10%ige Methylcellosolve-Lösung)	1 Teil	
Tetraalkoxytitan (Formel ka-3)	5 Teile	
n-Hexan	126 Teile	45

Beispiele 17 bis 23

Die Tintenstrahlaufzeichnungsblätter der Beispiele 17 bis 23 wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 16 hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß das in der äußersten, Tinte aufnehmenden Schicht enthaltende Tetraalkoxytitan in solche geändert wurde, wie sie durch die Formeln ka-4 bis ka-10 dargestellt werden.

Vergleichsbeispiel 8

Die gleiche Zusammensetzung für die Silicagelschicht wie für das in Beispiel 1 von JP-A-8-2093 beschriebene Aufzeichnungsblatt wurde in Form einer Schicht auf die Tinte aufnehmende Schicht aufgebracht und getrocknet auf die gleiche Weise wie in Beispiel 16, wobei man das Tintenstrahlaufzeichnungsblatt des Vergleichsbeispiels 8 erhielt.

Zusammensetzung der Beschichtungsflüssigkeit für die Silicagelschicht

kugelförmiges Siliciumdioxid (Sildex, hergestellt von der Firma Asahi Glass Co., Ltd.)	5 Teile
Bindemittelharz (PVA105, hergestellt von der Firma Kuraray Co., Ltd., 20%ige wäßrige Lösung)	0,25 Teile
Wasser	163 Teile

Vergleichsbeispiel 9

Die gleiche Zusammensetzung für die Silicagelschicht wie für das in Beispiel 1 von JPA-7-76162 beschriebene Aufzeichnungsblatt wurde auf die Tinte aufnehmende Schicht aufgebracht und getrocknet auf die gleiche Weise wie in Beispiel 16, wobei man das Tintenstrahlzeichnungsblatt des Vergleichsbeispiel 9 erhielt.

Zusammensetzung der Beschichtungsflüssigkeit für die Silicagelschicht

Silicasol (Snowtex O, hergestellt von der Firma Nissan Chemical Industries, Ltd. Teilchengröße 10 bis 20 nm, 20%ige wäßrige Dispersion)	50 Teile
Bindemittelharz (Silanol modifizierter PVA, R1130, hergestellt von der Firma Kuraray Co., Ltd., 10%ige wäßrige Lösung)	10 Teile
Wasser	160 Teile

Die Ergebnisse der Bewertung in bezug auf die Tintenstrahlzeichnungsblätter der Beispiele 16 bis 23 und der Vergleichsbeispiele 8 und 9 sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Beispiel Nr. oder Vergleichsbeispiel Nr.	Wasserbeständigkeit	Kratzfestigkeit	Unterdrückung der Sickenbildung	Transport-Eigenschaften	Essigsäuregeruch
Beispiel 16	◎	○	○	0	○
Beispiel 17	◎	○	○	0	○
Beispiel 18	◎	◎	◎	0	○
Beispiel 19	◎	◎	◎	0	○
Beispiel 20	◎	◎	◎	0	○
Beispiel 21	◎	◎	◎	0	○
Beispiel 22	◎	◎	◎	0	○
Beispiel 23	◎	◎	◎	0	○
Vergleichsbeispiel 8	X	X	X	0	X
Vergleichsbeispiel 9	X	X	X	1	X

Bewertungen

Bei den Tintenstrahlzeichnungsblättern der Beispiele 16 bis 23 der Erfindung waren die Wasserbeständigkeit, die Kratzfestigkeit, die Unterdrückung der Tropfen- bzw. Sickenbildung und die Unterdrückung des Essigsäuregeruches verbessert und die Transport-Eigenschaften waren ausgezeichnet.

Andererseits waren in den Vergleichsbeispielen 8 und 9 die Transport-Eigenschaften gut, die Tropfen- bzw. Sickenbildung war jedoch beträchtlich und es war nicht möglich, beiden Eigenschaften zu genügen.

Beispiel 24

Auf einen Polyethylenterephthalatfilm, dessen Oberfläche durch eine hydrophile Behandlung behandelt worden war

(Dicke 120 μm , hergestellt von der Firma ICI) wurde eine Beschichtungsflüssigkeit für eine Tinte aufnehmende Schicht mit der folgenden Zusammensetzung mittels einer Beschichtungsstabs aufgebracht, so daß die Trockenbeschichtungsmenge 20 g/m^2 betrug, danach wurde 5 min lang bei 100°C getrocknet.

Zusammensetzung der Beschichtungsflüssigkeit für die Tinte aufnehmende Schicht

5

synthetisches amorphes Siliciumdioxid (Acrosil 200, hergestellt von der Firma Nippon Aerosil Co., Ltd.)	100 Teile	
PVA (PVA235, hergestellt von der Firma Kuraray Co., Ltd., 10%ige wäßrige Lösung)	200 Teile	
Wasser	1400 Teile	10

Dann wurde auf die Tinte aufnehmende Schicht, eine Beschichtungsflüssigkeit für einen Decküberzug mit der nachstehend angegebenen Zusammensetzung, die ein Tetraalkoxytitan und Siliconöl enthielt, mittels eines Beschichtungsstabes so aufgebracht, daß die Trockenbeschichtungsmenge 0,8 g/m^2 betrug, danach wurde 1 min lang bei 90°C getrocknet, wobei man das Tintenstrahlaufzeichnungsblatt des Beispiels 24 erhielt.

15

Beschichtungsflüssigkeit für den Decküberzug

Tetraalkoxytitan (Formel ka-3)	5 Teile	20
n-Hexan	95 Teile	

Beispiel 25

25

Das Tintenstrahlaufzeichnungsblatt des Beispiels 25 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 24 hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß die Beschichtungsflüssigkeit für den Decküberzug so geändert wurde, daß sie die folgende Zusammensetzung hatte.

Beschichtungsflüssigkeit für den Decküberzug

30

Tetraalkoxytitan (Formel ka-3)	5 Teile	
Siliconöl (Dimethylsiliconöl, BY16-817, hergestellt von der Firma Toshiba Silicone Co., Ltd.)	5 Teile	
n-Hexan	90 Teile	35

Beispiel 26

Das Tintenstrahlaufzeichnungsblatt des Beispiels 26 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 25 hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß die Zusammensetzung der Beschichtungsflüssigkeit für die Tinte aufnehmende Schicht so geändert wurde, daß sie die folgende Zusammensetzung hatte.

40

Zusammensetzung der Beschichtungsflüssigkeit für die Tinte aufnehmende Schicht

45

Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Hybridsol (MOX170, hergestellt von der Firma Nippon Aerosil Co., Ltd.)	100 Teile	
PVA (GH23, hergestellt von der Firma Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., 10%ige wäßrige Lösung)	200 Teile	
Wasser	1400 Teile	50

Beispiel 27

Das Tintenstrahlaufzeichnungsblatt des Beispiels 27 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 26 hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß die Beschichtungsflüssigkeit für den Decküberzug so geändert wurde, daß sie die folgende Zusammensetzung hatte.

55

60

65

Beschichtungsflüssigkeit für den Decküberzug

Tetraalkoxytitan (Formel ka-4)	5 Teile
Siliconöl (Alkyl-modifiziertes Siliconöl, SP8416, hergestellt von der Firma Toshiba Silicone Co., Ltd.)	5 Teile
n-Hexan	90 Teile

Beispiel 28

Das Tintenstrahlaufzeichnungsblatt des Beispiels 28 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 26 hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß die Beschichtungsflüssigkeit für den Decküberzug so geändert wurde, daß sie die folgende Zusammensetzung hatte.

Beschichtungsflüssigkeit für den Decküberzug

Tetraalkoxytitan (Formel ka-5)	5 Teile
Siliconöl (Dimethyl-Siliconöl BY16-817, hergestellt von der Firma Toshiba Silicone Co., Ltd.)	5 Teile
n-Hexan	90 Teile

Beispiel 29

Das Tintenstrahlaufzeichnungsblatt des Beispiels 29 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 25 hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß die Zusammensetzung der Beschichtungsflüssigkeit für die Tinte aufnehmende Schicht so geändert wurde, daß sie die folgende Zusammensetzung hatte.

Zusammensetzung der Beschichtungsflüssigkeit für die Tinte aufnehmende Schicht

kolloidale Siliciumdioxid (Snowtex OL40, hergestellt von der Firma Nissan Chemical Industries, Ltd., 40%ige wäßrige Dispersion)	100 Teile
PVA (GH23, hergestellt von der Firma The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., 10%ige wäßrige Lösung)	64 Teile

Beispiel 30

Das Tintenstrahlaufzeichnungsblatt des Beispiels 30 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 29 hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß die Beschichtungsflüssigkeit für den Decküberzug so geändert wurde, daß sie die folgende Zusammensetzung hatte.

Beschichtungsflüssigkeit für den Decküberzug

Tetraalkoxytitan (Formel ka-8)	5 Teile
Siliconöl (Alkyl-modifiziertes Siliconöl SP8416, hergestellt von der Firma Toshiba Silicone Co., Ltd.)	5 Teile
n-Hexan	90 Teile

Beispiel 31

Das Tintenstrahlaufzeichnungsblatt des Beispiels 31 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 25 hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß die Zusammensetzung der Beschichtungsflüssigkeit für die Tinte aufnehmende Schicht so geändert wurde, daß sie die folgende Zusammensetzung hatte.

Zusammensetzung der Beschichtungsflüssigkeit für die Tinte aufnehmende Schicht

Aluminiumoxidhydrat (AS3, hergestellt von der Firma Catalysis and Chemicals Industries, Co., Ltd., 10%ige wäßrige Dispersion)	100 Teile
PVA (GH23, hergestellt von der Firma The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., 10%ige wäßrige Lösung)	16 Teile

Beispiel 32

Das Tintenstrahlaufzeichnungsblatt des Beispiels 32 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 31 hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß die Beschichtungsflüssigkeit für den Decküberzug so geändert wurde, daß sie die folgende Zusammensetzung hatte.

Beschichtungsflüssigkeit für den Decküberzug

Tetraalkoxytitan (Formel ka-7)	5 Teile	
Alkyl-modifiziertes Siliconöl, SF8416, hergestellt von der Firma Toshiba Silicone Co., Ltd.)	5 Teile	
n-Hexan	90 Teile	5

Beispiel 33

Das Tintenstrahlaufzeichnungsblatt des Beispiels 33 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 25 hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß die Beschichtungsflüssigkeit für den Decküberzug so geändert wurde, daß sie die folgende Zusammensetzung hatte. 10

Beschichtungsflüssigkeit für den Decküberzug

Tetraalkoxytitan (Formel ka-3)	5 Teile	15
Siliconöl (Amino-modifiziertes Siliconöl BY16-850, hergestellt von der Firma Toshiba Silicone Co., Ltd.)	5 Teile	
n-Hexan	90 Teile	20

Beispiel 34

Das Tintenstrahlaufzeichnungsblatt des Beispiels 34 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 26 hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß die Beschichtungsflüssigkeit für den Decküberzug so geändert wurde, daß sie die folgende Zusammensetzung hatte. 25

Beschichtungsflüssigkeit für den Decküberzug

Tetraalkoxytitan (Formel ka-8)	5 Teile	
Siliconöl (Alkohol modifiziertes Siliconöl BY16-848, hergestellt von der Firma Toshiba Silicone Co., Ltd.)	5 Teile	30
n-Hexan	90 Teile	

Beispiel 35

Das Tintenstrahlaufzeichnungsblatt des Beispiels 35 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 29 hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß die Beschichtungsflüssigkeit für den Decküberzug so geändert wurde, daß sie die folgende Zusammensetzung hatte. 35

Beschichtungsflüssigkeit für den Decküberzug

Tetraalkoxytitan (Formel ka-9)	5 Teile	40
Siliconöl (Alkohol odifiziertes Siliconöl BY16-848, hergestellt von der Firma Toshiba Silicone Co., Ltd.)	5 Teile	
n-Hexan	90 Teile	45

Beispiel 36

Das Tintenstrahlaufzeichnungsblatt des Beispiels 36 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 31 hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß die Beschichtungsflüssigkeit für den Decküberzug so geändert wurde, daß sie die folgende Zusammensetzung hatte. 50

Beschichtungsflüssigkeit für den Decküberzug

Tetraalkoxytitan (Formel ka-10)	5 Teile	55
Siliconöl (Amino-modifiziertes Siliconöl BY16-850, hergestellt von der Firma Toshiba Silicone Co., Ltd.)	5 Teile	
n-Hexan	90 Teile	60

Vergleichsbeispiele 10 bis 12

Die Tintenstrahlaufzeichnungsblätter der Vergleichsbeispiele 10 bis 12 wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 25, 26 bzw. 31 hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß die Beschichtungsflüssigkeit für den Decküberzug nicht aufgebracht wurde. 65

Vergleichsbeispiel 13

Unter Verwendung von Stearinsäure als Carbonsäure mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen, wie in JP-A-7-276783 vorgeschlagen, wurde eine 10%ige Ethanollösung derselben in Form einer Schicht auf die Tinte aufnehmende Schicht des Tintenstrahlaufzeichnungsblattes des Vergleichsbeispiels 12 mittels eines Beschichtungsstabes so aufgebracht, daß sie 5 Gew.-% des Aluminiumoxidsols in der Tinte aufnehmenden Schicht betrug, danach wurde 1 min lang bei 140°C getrocknet, wobei man das Tintenstrahlaufzeichnungsblatt des Vergleichsbeispiels 13 erhielt.

Die Ergebnisse der Bewertungen in bezug auf die jeweiligen Tintenstrahlaufzeichnungsblätter der Beispiele 24 bis 36 und der Vergleichsbeispiele 10 bis 13 sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Beispiel Nr. oder Vergleichsbeispiel Nr.	Wasserbeständigkeit	Kratzfestigkeit	Unterdrückung der Sickenbildung	Beständigkeit gegen Bildverlaufen	Beständigkeit gegen Blockbildung
Beispiel 24	O	O	O	120	Δ
Beispiel 25	O	O	O	111	O
Beispiel 26	O	O	O	111	O
Beispiel 27	O	O	O	110	O
Beispiel 28	O	O	O	110	O
Beispiel 29	⊙	⊙	⊙	106	⊙
Beispiel 30	⊙	⊙	⊙	107	⊙
Beispiel 31	⊙	⊙	⊙	107	⊙
Beispiel 32	⊙	⊙	⊙	107	⊙
Beispiel 33	O	O	O	104	⊙
Beispiel 34	O	O	O	104	⊙
Beispiel 35	⊙	⊙	⊙	103	⊙
Beispiel 36	⊙	⊙	⊙	100	⊙
Vergleichsbeispiel 10	X	Δ	X	127	X
Vergleichsbeispiel 11	X	Δ	X	128	X
Vergleichsbeispiel 12	X	Δ	X	127	X
Vergleichsbeispiel 13	X	X	X	124	X

Bewertung

Wie in der Tabelle 3 dargestellt, waren bei den Tintenstrahlaufzeichnungsblättern der Beispiele 25 bis 36 die Beständigkeit gegen Bildverlaufen und die Beständigkeit gegen Blockbildung verbessert gegenüber dem Tintenstrahlaufzeichnungsblatt des Beispiels 24. Insbesondere mit den Tintenstrahlaufzeichnungsblättern der Beispiele 29 bis 32, in denen Aluminiumoxidhydrat oder kolloidales Siliciumdioxid als feine anorganische Teilchen verwendet wurden, war es möglich, eine weiter verbesserte Beständigkeit gegen Bildverlaufen und eine weiter verbesserte Beständigkeit gegen Blockbildung zu erzielen. Außerdem wurde in den Beispielen 33 bis 36 insbesondere eine gute Beständigkeit gegen Bildverlaufen erzielt, da das Siliconöl ein mit aktiven Wasserstoffgruppen modifiziertes Siliconöl war.

Dagegen waren in den Vergleichsbeispielen 10 bis 13, in denen Tetraalkoxytitan und Siliconöl gemäß der vorliegende Erfindung nicht verwendet wurden, die jeweiligen Eigenschaften sehr schlecht.

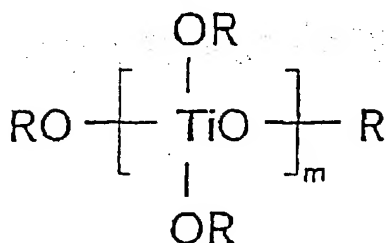
In dem Tintenstrahlaufzeichnungssystem wurden die Verbesserungen in den Vorrichtungen, z. B. Druckern oder Plot-

tern, weiterentwickelt und es ist nun möglich, scharfe, qualitativ hochwertige Bilder bei niedrigen Kosten herzustellen. In der Zukunft wird das Tintenstrahlaufzeichnungssystem in großem Umfang verwendet werden als Ersatzsystem für die Silbersalz-Photographie. Unter diesen Umständen ist es sehr wichtig, die Wasserbeständigkeit, die Kratzfestigkeit und die Unterdrückung der Tropfen- bzw. Sickenbildung in den Tintenstrahlaufzeichnungsblättern zu verbessern und es ist auch wesentlich, stabilisierte Transport-Eigenschaften zu erzielen.

Erfindungsgemäß ist es möglich, ein Tintenstrahlaufzeichnungsblatt herzustellen, das eine ausgezeichnete Wasserbeständigkeit und Kratzfestigkeit aufweist und frei von einer Tropfen- bzw. Sickenbildung ist und gute Transport-Eigenschaften hat. Außerdem ist es auch möglich, den Essigsäuregeruch, der bisher ein Problem war bei einem Tintenstrahlaufzeichnungsblatt, in dem ein Aluminiumoxidhydrat in der Tinte aufnehmenden Schicht verwendet wurde, zu eliminieren. Es ist möglich, ein Tintenstrahlaufzeichnungsblatt herzustellen, das nicht nur den obengenannten Eigenschaften genügt, sondern auch eine ausgezeichnete Beständigkeit gegen Blockbildung aufweist und in der Lage ist, ein Bildverlaufen auch unter hohen Temperatur- und hohen Feuchtigkeits-Bedingungen zu unterdrücken (mit einer ausgezeichneten Beständigkeit gegen Bildverlaufen herzustellen).

Patentansprüche

1. Tintenstrahlaufzeichnungsblatt/bogen, das (der) einen Träger und mindestens eine Tinte aufnehmende Schicht, enthaltend feine anorganische Teilchen und ein Bindemittelharz, auf mindestens einer Seite des Trägers aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens eine Tinte aufnehmende Schicht mindestens ein Tetraalkoxytitan der folgenden Formel (1) enthält:



worin R für eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Aralkylgruppe, und m für eine natürliche Zahl stehen.

2. Tintenstrahlaufzeichnungsblatt/bogen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die feinen anorganischen Teilchen solche aus Aluminiumoxidhydrat oder kolloidalem Siliciumdioxid sind.

3. Tintenstrahlaufzeichnungsblatt/bogen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die äußerste, Tinte aufnehmende Schicht kolloidales Siliciumdioxid als feine anorganische Teilchen und mindestens ein Tetraalkoxytitan der Formel (1) enthält.

4. Tintenstrahlaufzeichnungsblatt/bogen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens ein Tetraalkoxytitan der Formel (1) enthaltende, Tinte aufnehmende Schicht ein Siliconöl enthält.

5. Tintenstrahlaufzeichnungsblatt/bogen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Siliconöl ein modifiziertes Siliconöl ist, das mit funktionellen Gruppen, die aktive Wasserstoffgruppen aufweisen, modifiziert worden ist.

6. Verfahren zur Herstellung eines Tintenstrahlaufzeichnungsblattes/bogens, dadurch gekennzeichnet, daß es (er) umfaßt das Aufbringen mindestens einer Tinte aufnehmenden Schicht, die feine anorganische Teilchen und ein Bindemittelharz enthält, auf mindestens eine Seite eines Trägers und das anschließende Aufbringen einer Beschichtungsflüssigkeit als Decküberzug darauf oder das Imprägnieren mit derselben, die mindestens ein Tetraalkoxytitan der Formel (1), gelöst in einem organischen Lösungsmittel, enthält, woran sich das Trocknen anschließt.

7. Verfahren zur Herstellung eines Tintenstrahlaufzeichnungsblattes/bogens nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als feine anorganische Teilchen solche aus Aluminiumoxidhydrat oder kolloidalem Siliciumdioxid verwendet werden.

8. Verfahren zur Herstellung eines Tintenstrahlaufzeichnungsblattes/bogens nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die äußerste, Tinte aufnehmende Schicht kolloidales Siliciumdioxid als feine anorganische Teilchen und mindestens ein Tetraalkoxytitan der Formel (1) enthält.

9. Verfahren zur Herstellung eines Tintenstrahlaufzeichnungsblattes/bogens nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens ein Tetraalkoxytitan der Formel (1) enthaltende, Tinte aufnehmende Schicht ein Siliconöl enthält.

10. Verfahren zur Herstellung eines Tintenstrahlaufzeichnungsblattes/bogens nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Siliconöl ein modifizierte Siliconöl verwendet wird, das mit funktionellen Gruppen, die aktive Wasserstoffgruppen aufweisen, modifiziert worden ist.

- Leerseite -

EPM TC 1700

FINAL SEARCH DATE

DELIVER TO GOV'T DATE 1/23/04